

310.565

lv.

# ATOMKI KÖZLEMÉNYEK

Volume 24. Supplement 3.

A RÖNTGENFLUORESCENS SZINKÉPELEMZÉS  
ALKALMAZÁSA AZ IPARBAN, A KUTATÁSBAN  
ÉS A KÖRNYEZETVÉDELEMBEN



MTA

ATOMMAGKUTATÓ INTÉZETE, DEBRECEN / 1982

9



# ATOMKI KÖZLEMÉNYEK

24 Kötet 3. Melléklet

539

HU ISSN 0230-5976



A RÖNTGENFLUORESCENS SZÍNKÉPELEMZÉS ALKALMAZÁSA AZ  
IPARBAN, A KUTATÁSBAN ÉS A KÖRNYEZETVÉDELEMBEN

C. ANKÉT

ELŐADÁSAI

MTA OLAJBÁNYÁSZATI KUTATÓLABORATÓRIUM

MISKOLC - EGYETEMVÁROS

1982. április 5-6.

Szerkesztő

BACSÓ JÓZSEF

Szervezők

a GÉPIPARI TUDOMÁNYOS EGYESÜLET,  
a MAGYAR KÉMIKUSOK EGYESÜLETE  
és az ORSZÁGOS MAGYAR BÁNYÁSZATI és KOHÁSZATI EGYESÜLET

közös SZÍNKÉPELEMZŐ SZAKBIZOTTSÁGA  
és ennek RÖNTGENSPEKTROMETRIAI MUNKABIZOTTSÁGA

Az előadások rövidített szövege a szerzői kéziratok változat-  
lan lenyomata

DEBRECEN

1982



Egy ország termelését és termékeinek piaci versenyképességét a termelésben alkalmazott technikai és technológiai színvonal határozza meg. A technikai színvonal az ország műszaki és tudományos tevékenységétől függ. E tevékenységnek a gyakorlati élettel való kapcsolata az a tényező, amely a legszorosabb visszacsatolásban hat a termelés technikai színvonalára.

A technikai színvonalnak csak egy - de elengedhetetlen- része az ipari és mezőgazdasági termelésben felhasznált és előállított anyagok elemi összetételének mérése. Ez a termelés folyamán állandó jellegű feladat, máskor eredménye műbizonylatként szolgál, vagy éppen a termelés automatikus irányítását szolgálja. Az energiadiszipperzív röntgenemissziós analízis (ED-REA) az ipar és mezőgazdaság ilyen irányú igényeinek egy jelentős részét kielégítheti, de azonkívül széleskörű alkalmazást nyer a tudomány különböző területein és a környezetvédelemben is.

Az ANKÉT megrendezésével az ED-REA hazai helyzetét kívántuk felmérni: egyrésztől megismerni, milyen a műszerellátottság, milyen típusú berendezések vannak az egyes vállalatoknál, intézményeknél, kielégítő-e a szervíz tevékenység, stb., másrésztől összefogni az ED-REA területén dolgozó ipari és kutatóintézeti szakembereket, fórumot teremteni számukra, ahol gondolataikat kicserélhetik, eredményeikről beszámolhatnak, és nem utolsósorban egymás tevékenységét megismerhetik. Ezt a célt szolgálja a résztvevők névsorának közzlése. Mindezek segítséget nyújthatnak a helyi feladatok, problémák megoldásában is.

Végül az Ankét résztvevői nevében köszönetet mondok az MTA OLAJBÁNYÁSZATI KUTATÓLABORATÓRIUM Vezetőségének és dolgozóinak azért, hogy helyet adtak az ankétnek kellemes környezetben, és munkájukkal segítették eredményes megrendezését.

Debrecen, 1982. április 29.

Bacsó József



A rendezvény programja (tartalomjegyzék)

Április 5. hétfő

10<sup>00</sup>

Megnyitó

Elnök: Dr. Zimmer Károly

1. Träger Tamás (SZIKKTI): A röntgenfluoreszcens szinképelemzés hazai helyzete.....
2. Kovács Pál (MTA-ATOMKI) Energiadiszipperzív röntgenemissziós analitika ..... 1
3. Bacsó József, Kalinka Gábor, Kovács Pál, Lakatos Tamás (MTA-ATOMKI): Az ATOMKI legújabb energiadiszipperzív röntgenspektrométere ..... 13

11<sup>30</sup>

S z ü n e t

Elnök: Dr. Gegus Ernő

4. Horkay György, Kis-Varga Miklós, Lakatos Tamás, Molnár József (MTA-ATOMKI): Mikroprocesszoros kiértékelő rendszer energiadiszipperzív röntgenspektrométerhez ..... 16
5. Barth Albert (EMG): Az EMG 31800 és 31803 típusú röntgenfluoreszcens analizátor és adatfeldolgozó ismertetése ..... 20

12<sup>45</sup>

E b é d s z ü n e t

Elnök: Dr. Bacsó József

6. Demeter István, Szőkefalvi-Nagy Zoltán (MTA KFKI): Rézecskekeltette röntgensugárzás analitikai alkalmazásai ..... 23
7. Vatai Endre, Andó László (MTA-ATOMKI): Nagyérzékenységű hordozható röntgenfluoreszcencia analizátor kifejlesztése röntgensöves gerjesztéssel ..... 26
8. Csikainé, Buczkó Margit, Borbély Sándor, Nagy J. (KLTE): Zárt H<sup>3</sup>/Ti forrás alkalmazhatósága a röntgenfluoreszcencia analízisben ..... 29
9. Csikós Csabáné (VVE): A kémiai állapotbeli különbségek meghatározásának lehetőségei röntgenfluoreszcens analitikai módszerrel ..... 32

16<sup>00</sup>

S z ü n e t

\* Az előadás anyaga nem érkezett be.



10. Móricz Imre, Kalinka Gábor, Kis-Varga Miklós, Kovács Pál (CSM Székesfehérvári Gyára): Üzemi tapasztalatok az XRFA-5 izotópos rézötvözet elemző készüléken és annak továbbfejlesztése 35
11. Pozsgai Imre (MTA Műsz.Fiz. Kutatóintézete) Energiadisziperzív röntgenfluoreszcens analízis a pásztázó elektronmikroszkópban ..... 38
12. Török Szabina, Szőkefalvi-Nagy Zoltán (MTA KFKI) Líztneműek vizsgálata röntgenfluoreszcenciás nyomelemanalízissel ..... 40
13. Nagy Lajos György, Hegedűs Dezső, Gresits Iván: (BME, Alk. Kémia Tanszék): Izotópperjesztéses Rtg. fluoreszcencia analízátor számítógépes adatkiértékeléssel ..... 43

Április 6. kedd

Elnök: Dr. Träger Tamás

14. Horváth Helga, Renner János, Siklós Albert (MAEL Geofizikai Intézet): Az MTA 1527-2000 típusú ipari automatikus kőzetanalízátor alkalmazása az ásványi nyersanyagok és a szilikátipari termékek vizsgálatára ..... 46
15. Lányi László (LKM Miskolc): Tapasztalatok az ARL 72000 típusú röntgenfluoreszcens spektrométer kohászati analitikai alkalmazása területén 50
16. Paksy László, Nádkuti Tibor, Lányi László (LKM): Az ARL 72000 röntgenfluoreszcens és a 34000 B optikai emissziós spektrométer analitikai teljesítőképességének összehasonlító vizsgálata ..... 52

10<sup>30</sup>

S z ü n e t

17. Vitéz János (Alukohó, Ajka): Az alumíniumipari röntgenelemzések tapasztalatai. (előadás elmaradt) ..... 55
18. Demény Péter (Bélapátfalvai Cementgyár): RFA mérések tapasztalatai az automatikus vezérlésű cementgyárban ..... 57
19. Hugyák László (Beremendi Cementgyár): A röntgenfluoreszcens analízátor alkalmazásának komplex értelmezése ..... 60



20. Bódi Zoltán, Dezső Zoltán, Pázsit Ágnes, Szalóki Imre, Szegedi Sándor, Vas László, Váradi Magdolna (KLTE-KFI) Műanyagipari adalékok kvalitatív analízise nukleáris módszerrel ..... 63

12<sup>15</sup>

E b é d s z ü n e t

13<sup>30</sup>

A Hejőcsabai Cementgyár röntgenlaboratóriumának megtekintése. (Utazás autóbusszal, menetidő: kb. 0,5 óra)

Az ankét résztvevőinek névsora ..... 66







# ENERGIADISZPERZIV RÖNTGENEMISSZIÓS ANALITIKA

Kovács Pál

MTA Atommag Kutató Intézete, Debrecen, H-4001

pf. 51.

## Bevezető

Az anyagvizsgálati módszerek jelentősége az utóbbi egy-két évtizedben megnőtt. A technikai haladás, a tudomány, az ipar fejlődése, teljesen új iparágak megjelenése egyre több újfajta alapanyagot igényel mind műszaki, fizikai, mind kémiai tulajdonságok vonatkozásában. Igen fontos, hogy ezek az anyagok megfeleljenek a minőségi előírásoknak (ami pl. a piaci versenyképesség egyik döntő eleme) de lényeges az is, hogy ne legyenek "feleslegesen" jobbak sem, mert ez gyakran pazarlást jelent [1]. Mindezek alapján az anyagvizsgálati módszerekkel és az azokat "megtestesítő" műszerekkel szemben támasztható főbb követelmények:

- a) minél nagyobb pontosság és reprodukálhatóság
- b) minél alacsonyabb kimutathatósági határ
- c) ipari alkalmazások esetén egyszerű kezelhetőség ill. automatizáltság (általában célfeladat!)
- d) megbízható működés a műszerek vonatkozásában
- e) az adott módszer és műszer korlátainak ismerete a felhasználó részéről is! stb.

Jelen dolgozat célja rövid áttekintést adni (a teljesség igénye nélkül) a sokfajta anyagvizsgálati típuson belül a kémiai anyagvizsgálat fizikai elven alapuló módszereinek egyikéről, a röntgenspektrometriai módszerről.

### 1.) A röntgenspektrometriai analízis felosztása, a REA elve, főbb jellemzői

1.1 Megkülönböztethetünk röntgen abszorpciós ill. röntgen emissziós (továbbiakban REA) spektrometriai módszert. A REA-n belül a felosztás történhet:

- a.) a mintából származó röntgensugárzás detektálási módja szerint - hullámhosszdiszperzív (HD)  
- energiadiszperzív (ED)
- b.) a röntgensugárzás gerjesztési módja szerint:
  - ✱  $e^-$  (EPMA)
  - ✱ töltött részecske (p, d,  $\alpha$ , nehéz ionok) } PIXE
  - ✱ radioizotóp:  $\alpha$  - részek  
 $\gamma$  v. karakterisztikus röntgensugárzás } XRF
  - ✱ Röntgencsőves

1.2 A REA elve: A vizsgálandó minta atomjait valamilyen ionizáló sugárnyalábbal besugározva ( $\gamma$ , röntgen v. töltött részek) az atomok belső (K, L) elektronhéjain vakanciát hozunk



létre. A vakanciák gyakorlatilag azonnal ( $10^{-15}$  sec) betöltődnek a felsőbb elektronhéjakról Auger elektronok vagy karakterisztikus röntgensugárzás kibocsátása kíséretében. A karakterisztikus sugárzás energiájának és intenzitásának mérése a mintabeli elem rendszámáról ill. mennyiségéről ad információt.

1.3. Az energiadiszperzív REA főbb jellemzőit táblázatban foglaltuk össze. A táblázatban közölt adatok tájékoztató jellegűek.

Jellemzők	XRF	EPMA	PIXE
Minta #halmazállapota	szilárd, folyadék, gáz	szilárd (száraz)	szilárd (száraz)
#tömege	10 mg felett	0.1mg-10g	0.1 mg-10 g
Minimális mérhető #koncentráció	1-10 ppm	100-1000ppm	0.1-1 ppm
#anyagmennyiség	$10^{-7}$ - $10^{-8}$ g	$10^{-15}$ - $10^{-16}$ g	$10^{-11}$ - $10^{-12}$ g
Vizsgálható #rétegvastagság	1-2000 $\mu$ m	1-5 $\mu$ m	0.1-500 $\mu$ m
#felület	1 mm <sup>2</sup> -2 cm <sup>2</sup>	1-10 <sup>-4</sup> $\mu$ m <sup>2</sup>	500 $\mu$ m <sup>2</sup> -5 cm <sup>2</sup>
Kezelhetőség	egyszerű	bonyolult	igen bonyolult
Kb.költség (Mft)	~ 1	~ 5	~ 50

A táblázatból kiderül, hogy a három módszer egymást jól kiegészíti. Egyes módszerek igen kis koncentrációk meghatározására alkalmasak (PIXE, XRF) mások abszolút értékben igen kis anyagmennyiségek vizsgálatát ill. kimutatását teszik lehetővé (EPMA, PIXE).

Az energiadiszperzív REA módszerek nyilvánvaló előnyei helyett (amikről természetszerűen többen irtak már) a továbbiakban inkább azokat a zavaró hatásokat foglaljuk össze, melyek az analízist megnehezítik, eredményeit eltorzíthatják.

## 2. Az energiadiszperzív REA problematikus mozzanatai

### 2.1. A karakterisztikus röntgen spektrum (színekép) kiértékelése

#### 2.1.1. Kvalitatív (minőségi) értékelés:

Tegyük fel, hogy a vizsgálandó mintát monoenergetikus fotonsugárzással ( $\gamma$  vagy karakterisztikus röntgen) gerjesztjük, és a keltett röntgenspektrumot félvezető Si(Li) detektorral vesszük fel. Az 1. ábrán látható egy ilyen jellegzetes röntgenspektrum. Az első feladat a spektrumban megjelenő csúcsok eredetének meghatározása. Ennek során ügyelni kell arra, hogy a mintabeli elemek K ill. L karakterisztikus vonalain kívül egyéb csúcsok is jelentkeznek. Ha a spektrométer energiatarományja úgy van beállítva, hogy a gerjesztő sugárzás energiája



ezen belül esik, akkor a spektrum végén megjelenik ezen sugárzásnak a minta atomjain koherens módon (energiaveszteség nélkül) szórt vonala. Ennél valamivel kisebb energián egy újabb csúcs jelenik meg, mely a gerjesztő sugárzásnak a minta atomjainak külső, gyengén kötött (szabadnak tekinthető) elektronjain történő ún. Compton szórásának az eredménye. Az egyszerűen szóródott fotonok energiája:

$$E' = \frac{E_0}{1 + \frac{E_0}{m_0 c^2} (1 - \cos \Phi)} \quad (1)$$

ahol:  $E_0$ : gerjesztő energia [keV],  $m_0$ : az elektron nyugalmi tömege,  $c$ : fénysebesség ( $m_0 c^2 = 511$  keV),  $\Phi$ : a beeső és a szórt foton iránya által bezárt szög.

A két csúcs közötti energiakülönbség függ a szóródó sugárzás energiájától, valamint a gerjesztő forrás-minta-detektor által meghatározott  $\Phi$  szögtől. Megjegyzendő, hogy a gerjesztő sugárzás nemcsak egyszeres, hanem kisebb valószínűséggel többszörös Compton szóródást is szenvedhet, minek következtében a Compton szórt (inkoherens) csúcs kis energiájú oldala jelentősen kiszélesedik. A koherens és inkoherens csúcsok aránya függ a minta átlagrendszámától (mátrix hatás). Könnyű, alacsony átlagrendszámú minták esetén az inkoherens csúcs dominál, megnövelve az egész energiatartományban a háttérrel, ami a kimutathatóságot rontja.

A következő csúcs mely esetenként zavaró lehet, a megszökési (escape) csúcs. Si(Li) detektorok alkalmazása esetén ez mindig az analitikai vonal energiájához képest 1,74 keV-al lejjebb keletkezik. Keletkezésének magyarázata az, hogy a detektorba beérkező röntgensugárzás (energiájától függően különböző mértékben) képes gerjeszteni a Si 1,74 keV-os K-sugárzását. Mivel a Si saját karakterisztikus sugárzására nézve viszonylag "átlátszó", ez a sugárzás kiszökhet a detektorból. A megszökési csúcs aránya, az őt keltő fotocsúcs intenzitásához képest kb. 0-1,5 % között változhat [2], de fontos megjegyezni, hogy nem függ a másodpercenkénti beütésszámtól.

A detektort érő sugárzás másodpercenkénti beütésszámának (terhelésnek) növekedésével újabb csúcsok (az ún. összegcsúcsok) megjelenésére kell számítani, ugyanis a feldolgozó elektronika jelfeldolgozási ideje alatt beérkező újabb impulzus ráakódhat az előző jelre. Ennek valószínűsége az egyes vonalak bemenő impulzusszámának négyzetével ill. szorzatával arányosan nő. Az összegcsúcsok energiája az eredeti analitikai vonalak energiájának kétszerese, ill. két-két vonal energiájának összege.

További zavaró csúcsok jelentkezhetnek a röntgenspektrumban:

a.) A detektor szerkezeti anyagaitól (2. ábra): A Si(Li) detektor elektromos kontaktusai (elől a vékony aranyréteg, hátul az ón), a detektor alumínium tokja a beeső sugárzás hatására gerjesztődhet, ha az energia nagyobb mint az említett elemek megfelelő abszorpciós éle. Így a spektrumban arany L, ón K sugárzás, ill. az alumínium és esetleges szennyezőinek vonalai is felfedezhetők. Ezen



kívül, mivel a hazai (ATOMKI) készítésű Si(Li) kamrák rozsdamentes acélból készülnek, előfordulhat, hogy nagyobb furatú blende ill. forrástartó alkalmazásakor a Fe K vonalai is gerjesztődhetnek, és bejutva a detektorba első sorban a Fe meghatározását zavarhatják. Ezek a zavaró vonalak inkább csak a hosszú idejű vagy nagyon erős gerjesztés alkalmával lépnek fel.

- b.) A levegőben lévő mintegy 1 %-nyi Ar mindig szolgáltat csúcsot a spektrumban, ha a minta terét nem vákuumozzuk le.
- c.) A forgalomban lévő sokféle mintatartó fóliák különböző szennyezőket tartalmazhatnak. A vizsgálatok előtt, különösen ha mikroelemek meghatározása a feladat, e fóliák tisztaságát ellenőrizni kell.
- d.) Egyes, a gerjesztéshez használt ( $\alpha$  ill.  $\beta$  bomló) radioaktív izotópok több csúcsot tartalmazó háttérrel szolgálhatnak. Pl. az Am-241 összetett Np L-vonalrendszert, ill. egyéb, különböző energiájú és intenzitású  $\gamma$  csúcsokat produkál a mért spektrumban.

Az ismertetett, nem a minta elemeinek karakterisztikus sugárzásától származó zavaró csúcsok téves információkhoz vezethetnek; egyrészt fennáll a mintában nem szereplő elemként való azonosítás veszélye, másrészt ha a mintában lévő elem vonalára szuperponálódik egy ilyen zavaró csúcs, téves koncentráció meghatározáshoz vezethet.

#### 2.1.2. A spektrumok kvantitatív (mennyiségi) kiértékelése

A REA egyik fő előnye az, hogy a kapott szinkép sokkal egyszerűbb, sokkal kevesebb vonalból áll, mint pl. az optikai spektroszkópiában. Ennek ellenére gyakran előfordul, hogy az egyes elemek különböző karakterisztikus vonalai átfedik egymást, vagy egybeesnek. Az ilyen összetett spektrumok kiértékelésére a csúcsok szétválasztására több kiértékelő módszer ismert.

- a.) általános jellegű, a  $\gamma$ -spektrometriában is használatos spektrum értékelő számítógép programok, pl. FORGAMMA [3,4] stb. E programok Gauss függvényeket és 1-4. fokú háttérrel illesztenek a kérdéses spektrumtartományban. Bemenő adatként a mért spektrumon kívül meg kell adni bizonyos kezdő paramétereket, mivel e programok általában iteratív módon, azaz egymás követő ismétlésekkel egyre pontosabb értékeket szolgáltatva működnek. Kezdő paramétereként a csúcsok közelítő pozícióját ill. a csúcsfélérték szélességet kell megadni. Ilyen programok futtatásához legalább közepes tárcapacitású (pl. PDP 11/40) számítógépek szükségesek.
- b.) A karakterisztikus röntgenvonalak tulajdonsága, hogy egy elem vonalai mindig adott energiákon jelentkeznek, szinte egyedülálló lehetőséget nyújt arra, hogy ún. tiszta elem spektrumkönyvtár segítségével bontsuk fel az interferáló röntgenvonalakat [5,6]. A háttér valamilyen módon történő meghatározása után (sok esetben szakaszonkénti egyenesekkel való közelítés is megfelelő) a spektrum i-edik csatornájának tartalma a következőképpen adható meg:



$$y(i) = \sum_{j=1}^m k_j \cdot S_j(i) \quad (2)$$

A minimalizálandó feltételt a következő kifejezés adja:

$$\chi^2 = \sum_{i=B}^J \frac{[y_i - y(i)]^2}{y_i} \quad (3)$$

A  $k_j$  együtthatók meghatározására szolgáló lineáris egyenletrendszer:

$$\frac{\partial \chi^2}{\partial k_j} = 0 \quad j = 1 \dots m \quad (4)$$

A képletekben használt szimbólumok jelentése:

- $B, J$ : a kiértékelendő spektrumtartomány határai
- $S_j(i)$ : A  $j$ -edik tisztaelem spektrum  $i$  csatornabeli tartalma
- $m$ : a  $[B; J]$  intervallumban alkalmazott tiszta elem spektrumok száma
- $k_j$ : lineáris kombinációs együtthatók
- $y_i^j$ : az  $i$ -edik csatorna mért tartalma a háttér levonása után.

- c.) A  $K_\beta/K_\alpha$  valamint az  $L_\beta/L_\alpha$  sugárzás intenzitáсарányainak irodalomból vagy előzetes mérésekből vett adatai segítségével figyelembe vehető a csúcsok interferenciája, ha a fenti arányokban szereplő két-két csúcs egyikét meg tudjuk határozni a mért spektrumban.
- d.) Tiszta elemek felhasználásával előzetesen kimérhetők az ún. átfedési együtthatók (azaz az illető elem csúcsai milyen mértékű járulékot adnak más, főleg a közeli rendszámú elemek vonalai helyén). Ily módon szintén elvégezhető a csúcsok területének meghatározása.

Megjegyzendő, hogy a c.) és d.) módszer alkalmazása elvileg nem igényel számítógépet, másrészt: b) c) és d) módszerek néha pontatlan eredményeket adhatnak, mivel a következő pontokban tárgyalandó szelektív abszorpció ill. belső, másodlagos gerjesztések torzithatják a  $K_\beta/K_\alpha$ ,  $L_\beta/L_\alpha$  intenzitáсарányokat.

## 2.2. Az intenzitás-koncentráció összefüggés

Valamely mintabeli elem karakterisztikus röntgen vonalának intenzitása nemcsak a gerjesztő forrás paramétereitől (energia, aktivitás) az elem koncentrációjától és (később részletezendő) atomfizikai állandóitól függ, hanem más tényezőktől is. A röntgenemissziós analitikában talán ezek okozzák a legtöbb problémát, figyelembe vételük esetenként igen nehéz. Két fő csoportot különböztethetünk meg. Az egyik a minta összetételétől függő, az elem analitikai vonalára gyakorolt különböző mértékű sugárgyengítő (abszorpciós) hatás, az ún. mátrix effektus. A 3. ábra (amely relatív intenzitás-koncentráció jelleggörbéket szemléltet) A, B, C görbéi azokat az eseteket szemléltetik, amikor a minta abszorpciója az analitikai vonalra nézve ( $\mu_{Mi}$ ) ugyanakkora, nagyobb, ill. kisebb, mint



az illető tiszta elem abszorpciója saját vonalára nézve ( $u_{ii}$ ).

A másik jelenségcsoport az ún. belső gerjesztés (enhancement) hatása. Lényege az, hogy a mintában gerjesztett bármely elem karakterisztikus sugárzása képes gerjeszteni minden olyan elem analitikai vonalát, amely elemek abszorpciós éleikisebbek mint az említett sugárzás energiája. Ennek eredményeképpen a másodlagosan gerjesztett vonalak intenzitása megnövekszik (a 3. ábra A görbájéből a D jelű görbe keletkezik), a gerjesztő elem vonalainak intenzitása csökken a szelektív abszorpció miatt.

Az intenzitás-koncentráció összefüggést monoenergetikus foton gerjesztés esetére adjuk meg. Feltételek: a minta felülete sík, vastagsága telítési vastagság, anyaga homonén. Tegyük fel, hogy csak mátrix abszorpció van, a magasabb rendű hatások elhanyagolhatók. Az elemi levezetést mellőzve az  $i$ -edik elem  $K\alpha$  sugárzásának intenzitása:

$$I_i = c_i \cdot I_{OE} \cdot Y_i \cdot P_{iE} = c_i I_{OE} \cdot G_{iE} \quad (5)$$

ahol:

$$Y_i = K_i \omega_i R_i \quad (6)$$

$$P_{iE} = \frac{u_{iE}}{\frac{u_{ME}}{\sin\varphi} + \frac{u_{Mi}}{\sin\psi}} \quad (7)$$

$K_i$ : a K héj ionizációs valószínűsége,  $\omega_i$ : fluoreszcencia hatásfok,  $R_i$ : a  $K\alpha$  sugárzás aránya az össz K sugárzáshoz,  $u_{iE}$ : az  $i$ -ik elem tömegabszorpciója a gerjesztő energiára nézve,  $u_{ME}$ ,  $u_{Mi}$ : a minta anyagának (matrixának) tömegabszorpciója a gerjesztő sugárzásra ill. az  $i$ -edik elem analitikai vonalára nézve,  $\varphi$ : a gerjesztő sugárzás és a minta síkja által bezárt szög,  $\psi$ : a gerjesztett karakterisztikus sugárzás és a minta síkja által bezárt szög,  $G_{iE}$ : gerjesztési faktor ( $Y_i \cdot P_i$ )

Ha a másod, harmad, stb. rendű hatások nem hanyagolhatók el, akkor az (5) képlet így módosul:

$$I_i = c_i \cdot I_{OE} \cdot Y_i \left\{ P_{iE} + S(c_1, \dots, c_i, \dots, c_n) + T(c_1, \dots, c_i, \dots, c_n) \right\} \quad (8)$$

A (8) képlettel kapcsolatban megjegyzendő, hogy Sparks [7] szerint az S tag, csak telítési rétegvastagságú minták esetén adható meg zárt formulával, a T tag viszont egyáltalán nem írható le zárt képlettel.

### 2.2.1 A kvantitatív koncentrációmeghatározás módszerei

Az irodalomban sok olyan módszer található az első és magasabbrendű hatások korrigálására, hogy bármely csoportosítás csak önkényes lehet. Általában két fő csoportra szokás osztani e módszereket: nem matematikai, ill. matematikai korrekciós módszerek.



### 2.2.1.1. Nem matematikai módszerek:

#### I. Kalibrációs standard módszer

Az esetek 60-70 %-ában e módszert használják. Lényege az, hogy az ismeretlen összetételű mintát egy ismert összetételű standardhoz hasonlítják. A standard készülhet a mintához hasonló mátrixú anyagból (a kalibrációs görbe az origón halad át) vagy a minta anyagából addícióval (ismert arányú hozzákeveréssel). Az addíciós módszer általában csak 1-10 %-os koncentrációig használható, az elem koncentrációját a kalibrációs görbe extrapolációjával határozzuk meg.

II. Belső standard módszer: Az esetek kb. 5 %-ában használatos. Alapelve az, hogy az ismeretlen koncentrációjú elem mennyiségét az ugyanabban a mintában lévő másik, ismert koncentrációjú elem, az ún. belső standard alapján határozzuk meg

$$c_x = c_{st} \cdot \frac{I_x}{I_{st}} \cdot \frac{G_{st}}{G_x} \quad (9)$$

összefüggés alapján. A  $G_x$  és  $G_{st}$  gerjesztési faktorokat az alapállandók ( $K_i, \omega_i, R_i, \mu_{IE}, \mu_{ME}, \mu_{MI}$ ) táblázatokból vett értékei alapján, vagy ismert összetételű mintákkal előzetesen kimérve határozhatjuk meg. A módszer alkalmazásakor figyelembe kell venni a következő követelményeket: a standard ne gerjessze az  $x$  elem analitikai vonalát, ill. a standard ne okozzon szelektív abszorpciót. Ebből adódik, hogy a standard rendszáma  $Z \geq 23$  esetén  $Z_{st} = Z_{x+1}$ ,  $Z < 23$  esetén  $Z_{st} = Z_{x+1}$  lehet. A módszert  $c_x > 25\%$  koncentráció esetén ne használjuk.

III. Mátrixhígítás módszere [8]: Az esetek kb. 15 %-ában használják. Lényege, hogy az abszorpciót döntő módon a hígítószer anyaga határozza meg, másrészt csökkenti a belső gerjesztések valószínűségét. Hígítószerként alacsony abszorpciójú anyagok nagy mennyiségét ( $Na_2B_4O_7$ ,  $Li_2B_4O_7$ ,  $LiBO_2$  "üvegképzők", stb.) vagy magas abszorpciójú anyag kis mennyiségét ( $La_2O_3$ ,  $BaO$ ,  $BaSO_4$ , stb.) használjuk. A koncentráció számszerű meghatározása addíciós, standard, belső standard módszerrel történhet. Igen pontos (de munkaigényes) meghatározást tesz lehetővé az ún. kettős hígítás módszere, amikor is a mintát és a standardot is hígítjuk.

IV. Vékony réteg módszer: Valamely minta  $i$ -edik elemének röntgenhozama a rétegvastagság növelésével közel lineárisan változik. (Az a rétegvastagság, ameddig a linearitás teljesül, a röntgenenergiától és a minta mátrixától függ.) Ha a mintákat e tartományon belül azonos vastagságúra készítjük, a röntgenhozamok a mintákban lévő elem koncentrációjával egyenesen arányosak. A módszer elhanyagolhatóvá teszi a mátrixabszorpciót és a belső gerjesztést. A minták vékony volta miatti viszonylag kis analitikai sugárzás hozam miatt elsősorban főalkotók meghatározására alkalmas. A vékony rétegek készítése vákuumpárológatással, hengerléssel, maratással, szűrleteknek papíron ill. ioncserélő membránokon való felfogásával, stb. tör-



ténhet.

V. Keveréses módszer: Általában ismeretlen matrixú mintáknál 5-10 % koncentrációig használják. Lényege az, hogy az ismeretlen összetételű mintából és a standardból bizonyos arányú keveréket készítünk. Megmérve meghatározandó elemnek az eredeti mintából ill. a keverékből jövő intenzitásait ( $I_x$  ill.  $I_{xs}$ ) a  $c_x$  koncentráció a következő módon számolható:

$$c_x = \frac{(I_x/I_{xs}) \cdot c_s}{1 + \frac{w_x}{w_s} [1 - (I_x/I_{xs})]} \quad (10)$$

ahol:  $c_s$ : az elem standardbeli koncentrációja,  
 $w_x/w_s$ : keverési (súly)arány.

## 2.2.1.2. Matematikai korrekciós módszerek

(Az esetek 10-20 %-ában)

### I. Fundamentális paraméterek módszere:

Alapja a másodlagos hatásokat (belső gerjesztést is) figyelembe vevő bonyolult intenzitás-koncentráció összefüggés. Az irodalomban több helyen is megtalálható a levezetés, itt a Shiraiwa-Fujino [9] féle formulát írjuk le:

$$I_i = \frac{I_{0E} \cdot c_i \cdot \varepsilon_{iE}}{G_1 \cdot \sqrt{u_{ME}} + G_2 \cdot \sqrt{u_{Mi}}} \left[ 1 + \left( \frac{1}{2 \cdot \sqrt{u_{iE}}} \sum_j D_{ij} c_j \varepsilon_{jE} / \sqrt{u_{ij}} \right) \times \right. \\ \left. \left\{ \frac{1}{G_2 \cdot \sqrt{u_{Mi}}} \cdot \ln \left( 1 + \frac{G_2 \cdot \sqrt{u_{Mi}}}{\sqrt{u_{Mj}}} \right) + \frac{1}{G_1 \cdot \sqrt{u_{ME}}} \cdot \ln \left( 1 + \frac{G_1 \cdot \sqrt{u_{ME}}}{\sqrt{u_{Mj}}} \right) \right\} \right] \quad (11)$$

ahol:  $G_1 = 1/\sin \varphi$ ,  $G_2 = 1/\sin \psi$ ,  $\varepsilon_{iE} = \sqrt{u_{iE}} \cdot K_i \cdot \omega_i R_i$ ,  
 $D_{ij} = 1$  ha  $i$ -t gerjeszti a  $j$  (különben  $D_{ij} = 0$ ),  $\sqrt{u_{ME}} = \sum_j \sqrt{u_{jE}} \cdot c_j$ ,  
 $\sqrt{u_{Mi}} = \sum_j \sqrt{u_{ji}} \cdot c_j$

a többi szimbólum jelentése azonos az (5) (6) (7) ben közölt jelentéssel.

Az  $I_i$ - $c_i$  összefüggés nem explicit, ezért a számítás kezdeti  $c_i$  értékek megadásával kezdődik. Meghatározzuk a  $\sqrt{u_{ME}}$  ill.  $\sqrt{u_{Mi}}$  értékeket majd (11) alapján az  $I_i$  intenzitásokat. Ha a számított és mért intenzitások egyelőre megadott korlátnál jobban eltérnek, módosítjuk a  $c_i$ -et és a számítást ismételjük, mindaddig, míg a kívánt pontosságon belül nem lesznek a mért és számított intenzitások (ill. intenzitásarányok). A módszer tehát iteratív. Előnye, ha  $\sum c_i = 1$  azaz minden mintabeli elemet "látunk", akkor nem szükséges standard használata. Hátrányok: a módszer számolásigényes, nagy memóriakapacitású számítógépet igényel; az alapállandók egyes esetekben pontatlank; nagy koncentrációdinamika esetén a módszer nem mindig



konvergens.

A mintával szemben támasztott követelmény: homogén, telítési rétegvastagságú, sík felületű legyen.

## II. Empirikus ( $\alpha$ -) korrekciós módszerek.

Az irodalomban sokféle formalizmussal leírt  $\alpha$ -módszerrel találkozhatunk [10-15]. Általános alakjuk a következő:

$$c_i = R_i \sum_{j=1}^n \alpha_{ij} \cdot c_j \quad (12)$$
$$\sum_{i=1}^n c_i = 1$$

ahol  $R_i$ : az  $i$ -edik elem relatív intenzitása,  $\alpha_{ij}$ : a  $j$ -edik elem hatása (abszorpció, enhancement stb) az  $i$ -edik elemre. Az  $\alpha_{ij}$ -k meghatározásához legalább  $(n-1)$  db standard (etalon) szükséges, melyek mindegyike tartalmazza az összes  $n$  elemet. ( $n$  db  $n$  ismeretlenes lineáris egyenletrendszer megoldásáról van szó). Az  $\alpha_{ij}$  paraméterek ismeretében azután, az  $R_i$ -k mérésével és egy  $n$  ismeretlenes egyenletrendszer megoldásával a  $c_i$ -k meghatározhatók. A módszer előnye, hogy egyszerűbb mint a fundamentális paraméter módszer, az  $\alpha_{ij}$ -k ismeretében kis számítógép is megfelel a kiértékeléseknek. Hátránya az, hogy az  $\alpha_{ij}$ -k meghatározásához sok etalon szükséges és egyes esetekben csak szűk koncentráció tartományban állandók.

Újabban az ún. módosított  $\alpha$ -módszert [16] is használják, melynek alapjául a

$$c_i = \frac{I_i}{I_i^{ST}} \cdot c_i^{ST} \left[ 1 + \sum_{j \neq i} \alpha_{ij} (c_j - c_j^{ST}) \right] \quad (13)$$

jellegű összefüggés szolgál, azaz a mintát ismert összetételű standarddal hasonlítjuk össze és a standardtól való eltérés hatását vesszük figyelembe az előzetesen meghatározott  $\alpha_{ij}$  együtthatókkal. E módszernél a  $\sum c_i = 1$  nem feltétel, továbbá a standard a műszer hitelesítését is szolgálja (pl. műszakonként vagy naponként).

### 2.3. A mintaelőkészítésből eredő zavaró hatások

Itt csak a szilárd minták esetét, ezen belül is csak a felületi durvaságot ill. szemcseméret hatást említjük.

a.) Felületi durvaság. A minták előkészítése (csiszolás, esztergálás, stb.) során a mintafelületen kisebb-nagyobb mélységű árkok keletkezhetnek. Ha a mintát egy meghatározott irányból éri a gerjesztő sugárzás akkor nem mindegy, hogyan helyezzük a mintát mérő pozícióba. Az eddig elmondottakat és a következményeket a 4. ábra szemlélteti.

b.) Szemcseméret hatás. Poralakú minták esetén ha a szemcsék tömegabszorpciós együtthatója eltér a mátrix tömegabszorpciójától, jelentős torzulások léphetnek fel a röntgen intenzitásokban. E hatások annál nagyobbak, minél nagyobb szemcsemérettel dolgozunk (5a ábra).



Az 5b ábra tanúsága szerint minál nagyobb nyomással készítünk tablettát, annál kevésbé lényeges az eredeti szemcseméret nagysága.

Az 5c ábrán látható kalibrációs egyenesek azt példázzák, hogy az azonos méretű de különböző vegyi összetételű szemcsék igen eltérő kalibrációs egyeneseket adnak, és az eltérés a szemcseméret növekedésével nő.

Mindezek ismeretében a szemcsehatás kiküszöbölési módjai

- lehető legkisebb szemcseméret elérése
- lehető legnagyobb nyomás alkalmazása tablettázáskor
- mivel a nagyobb energiák kevésbé érzékenyek a szemcseméretre [ 17 ], ha mód van rá akkor a nagyobb karakterisztikus energiákat gerjesszük ill. mérjük (pl. L sugárzás helyett a K sugárzást).

#### Befejező megjegyzések.

Jelen előadásban megkíséreltük röviden, a teljesség igénye nélkül összefoglalni a röntgenemissziós analízis általunk legsúlyosabbnak ítélt zavaró, problematikus mozzanatait. A cél nem valamiféle ellenpropagandája, lebecsülése e módszernek, éppen ellenkezőleg, ha ismerjük valamely módszer buktatóit, korlátait, elkerülhetjük az olyan elemzéseket, melyek téves eredményeikkel valóban kárára lennének e sok előnnyel bíró analitikai módszernek.

#### Hivatkozások

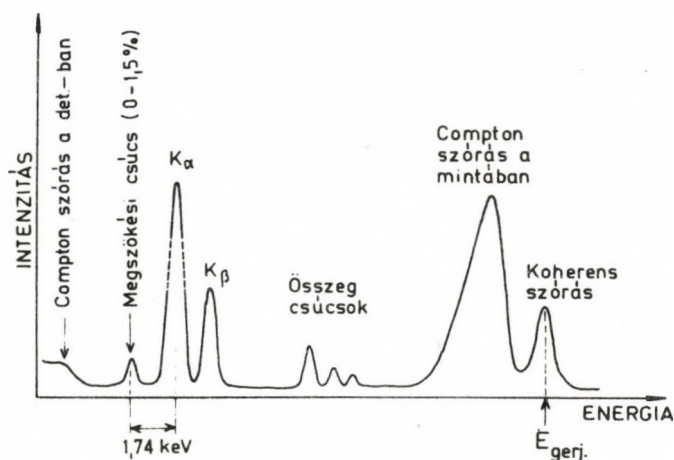
- [ 1 ] Berényi Dénes, ATOMKI Közl. 21(1979) 203-220
- [ 2 ] J.B. Woodhouse; Proc. Seventh National Conf. on Electron Probe Analysis, San Francisco, California, July 17-21 (1972) p. 79A
- [ 3 ] Székely G., ATOMKI Közl. 15, (1973) 259
- [ 4 ] Székely G., ATOMKI Közl. 16 (1974) 355
- [ 5 ] F. Arinc, R.P. Gardner, L. Wielopolski and A.R. Stiles; Adv. in X-Ray Analysis Vol. 19 (1976) 367.
- [ 6 ] Székely G., Kovács P., Kis-Varga M., ATOMKI Közl. 20 (1978) 247
- [ 7 ] C.J. Sparks, Jr; Adv. in X-Ray Analysis Vol 19 (1976) 19
- [ 8 ] R. Tertian; Spectrochimica Acta, Vol 24B (1969) 447
- [ 9 ] T. Shiraiwa, N. Fujino; Jap. J. Appl. Phys. 5(1966) 886
- [ 10 ] H.J. Beattie and R.M. Brissey; Anal. Chem. 26(1954) 980
- [ 11 ] G.R. Lachance and R.J. Traill, Can. Spectrosc. 11(1966)43
- [ 12 ] F. Claisse and M. Quintin, Can. Spectrosc. 12 (1967) 129
- [ 13 ] R. Tertian, Adv. in X-Ray Analysis, 19(1976) 85
- [ 14 ] S.D. Raspberry and K.F.J. Heinrich, Anal. Chem. 46(1974)81.
- [ 15 ] M. Fatemi and L.S. Birks, Anal. Chem. 45(1973)1443
- [ 16 ] G.R. Lachance, X-Ray Spectrometry, 8(1979) 190
- [ 17 ] J. Kuusi, M. Virtanen and P. Jauho, Nucl. Technology 13(1972)216



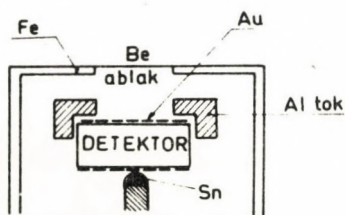
## Általános irodalom:

- R. Woldseth, X-Ray Energy Spectrometry, KEVEX Corp., Burlingame California, 1973
- E.P. Bertin, Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis, Plenum-Press, New York-London 1970, 1975
- E.P. Bertin, Introduction to X-Ray Spectrometric Analysis, Plenum Press New-York-London, 1978.

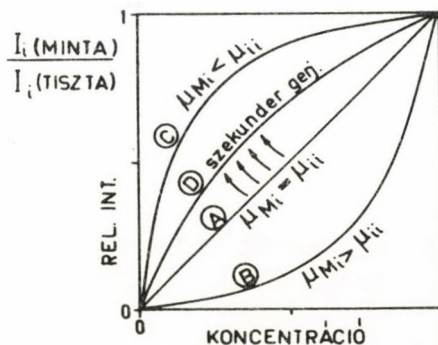
## ÁBRÁK



1. ábra: Jellegzetes röntgenspektrum (monoenergetikus foton-gerjesztés, Si(Li) spektrométer)

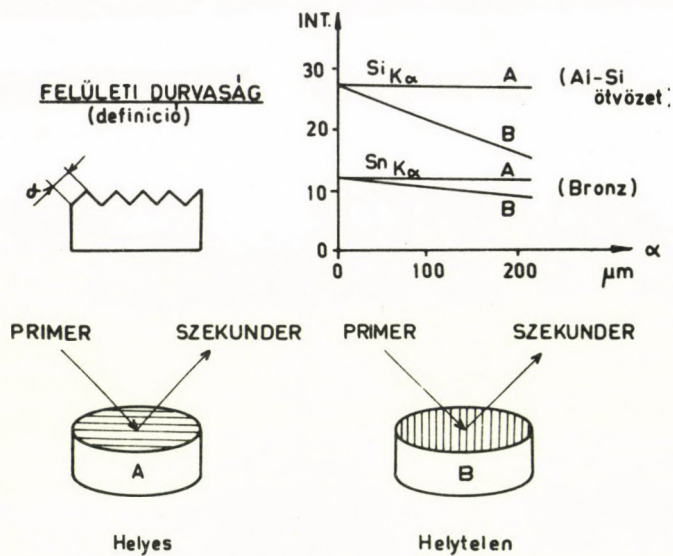


2. ábra: A detektor szerkezeti anyagaitól eredő zavaró csúcsok forrásai

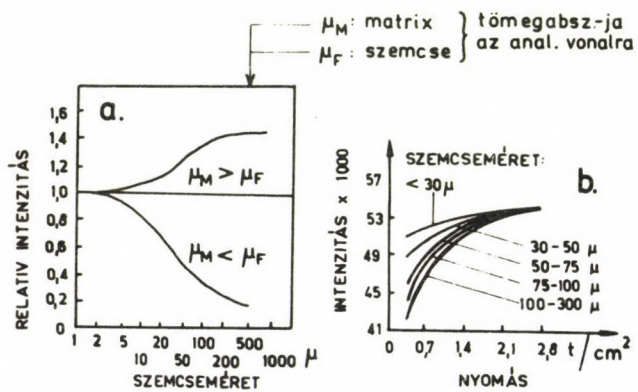


3. ábra: A mátrix és belső gerjesztés effektusok szemléltetése

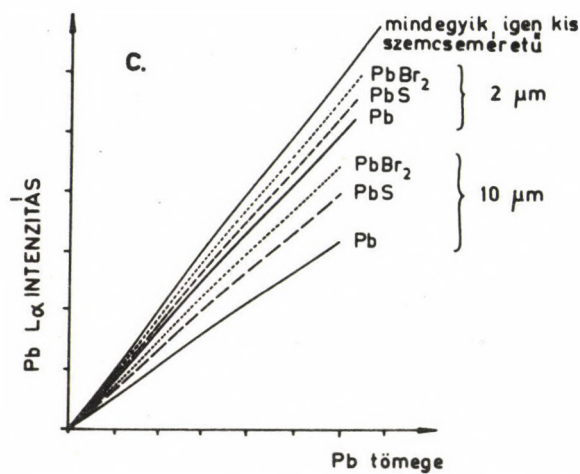




4. ábra: A minta felületi durvaságának hatása a röntgenhözamokra



5. ábra: Porminták szemcseméretétől függő hatások





## AZ ATOMKI ÚJ, ENERGIADISZPERZIV RÖNTGENSPEKTROMÉTERE

Bacsó József, Kalinka Gábor, Kovács Pál, Lakatos Tamás.  
MTA ATOMKI, Debrecen, Pf. 51.

### BEVEZETÉS

A röntgenemissziós analitikai módszer /REA/ az elmúlt évtizedben az egyik legdinamikusabban fejlődött nukleáris technikán alapuló analitikai módszer. Gyors és széleskörű elterjedését kedvező analitikai sajátosságai /gyors, roncsolásmentes, nagy koncentráció tartomány, sokcsatornás jelleg/ tették lehetővé.

A modern energiadiszperziv REA berendezések jellemzői: jó energiafelbontás /nagyfoku szelektivitás/ hosszuidejű stabilitás, nagy terhelhetőség /rövid mérési idő/.

A jelen dolgozat célja ismertetni az ATOMKI-ben kifejlesztett Si/Li/ detektoros röntgen-spektrométert.

### 1. NZ-860 MÉRŐFEJ

#### 1.1. Kriosztát

AZ-NZ-860 mérőfej kriosztátja rozsdamentes acélból készült vákuumkamra. A detektor és az előerősítő hűtött első fokozatának a kívánt hőmérsékletre történő lehűtését Cu-E anyagból készült hűtőrud közvetítésével cseppfolyós  $N_2$  szolgáltatja. A detektálandó sugárzás a Be-ablakon keresztül esik a detektorra. Berendezéseinkben a Be-korrózióját speciális védelemmel [1] akadályozzuk meg.

#### 1.2. A Si/Li/ detektor

A Si/Li/ detektor p-tipusu, bór szennyezésű,  $\langle 111 \rangle$  orientációju szilícium egykristályból készül. A kristály fajlagos ellenállása 1-4 kohmem. A Li driftelés után a nemkompenzált, elektromosan aktív szennyezők koncentrációja  $\lesssim 2 \cdot 10^9 / \text{cm}^3$ .

A detektor tokozásához nagy tisztaságú alumíniumot használunk, amely a sugárzást a detektor "jó minőségű" érzékeny térfogatára kollimálja.

#### 1.3. A töltésérzékeny előerősítő

A kis zaj érdekében az előerősítő /NV-809/ csak kapacitív /töltésérzékeny/ visszacsatolással rendelkezik. [2] A visszacsatoló kapacitásban a detektált röntgenkvantumok hatására összegyűjtött töltésmennyiség eliminálására u.n. pulzált drain-kompenzálást alkalmazunk. Az előerősítő terhelhetősége 5,9 keV energiájú röntgenkvantumok detektálása esetén  $> 200$  kcps.

### 2. AZ ANALÓG JELFELDOLGOZÓ /NZ-870/

a./ Jelformálás: A jelformálást időben folyamatosan változó paraméterű szűrőkkel valósítjuk meg. Ez a megoldás jó energiafeloldást, nagy kimeneti-bemeneti intenzitásarányt és nagy stabilitást eredményez.

A jelformálási idő az erősítés megváltozása nélkül széles tartományban /5-50  $\mu\text{s}$ / folyamatosan változtatható.



b./ Alapvonal stabilizálás: Az NZ-870 jelfeldolgozó DC-csatolt, az alapvonal ingadozását vagy csuszását kapcsolt, aktiv restorer akadályozza meg.

c./ Jelfelismerés, pile-up eliminálás: Az idővariáns jelfelismerő áramkör lehetővé teszi kis detektálási küszöbszint és kis, jelamplitudótól független pile-up feloldási idő /400 ns/ egyidejű alkalmazását. A küszöbszint automatikus beállítása, a mindenkor erősítéstől és bemeneti zajtól függően biztosítja az optimális értéket.

d./ Élőidő korrekció: Az NZ-870 jelfeldolgozóban erre a célra egy nagy pontosságú átlagos intenzitással rendelkező Poisson eloszlású logikai impulzussorozatot szolgáltató véletlen generátort használunk. [3]

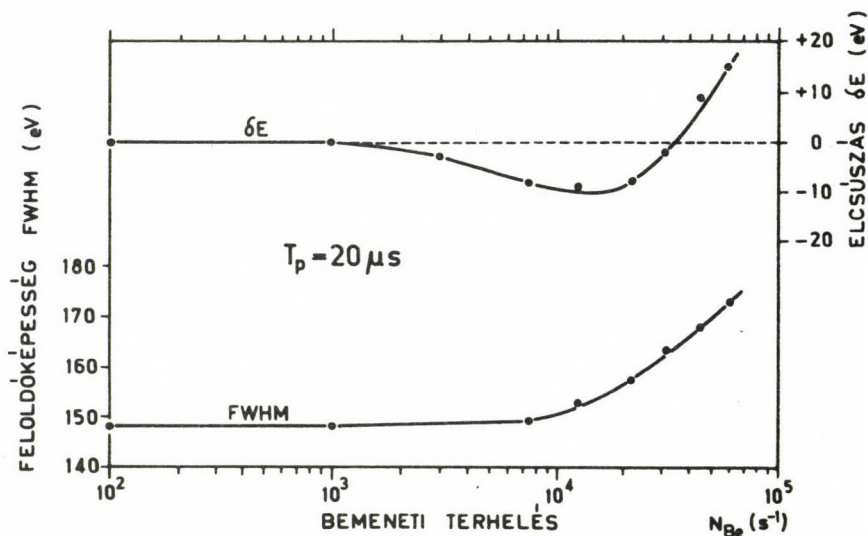
### 3. MÉRÉSI EREDMÉNYEK A SPEKTROMÉTER JELEMZŐ ADATAI

#### 3.1. Energiafeloldás, terhelésfüggés

Egy tipikus mérőfej esetében /detektor felület: 20 mm<sup>2</sup>, vastagság 4 mm/ kis beütésszámnál az energiafeloldás ~150 eV a <sup>55</sup>Fe 5,9 keV-es vonalára.

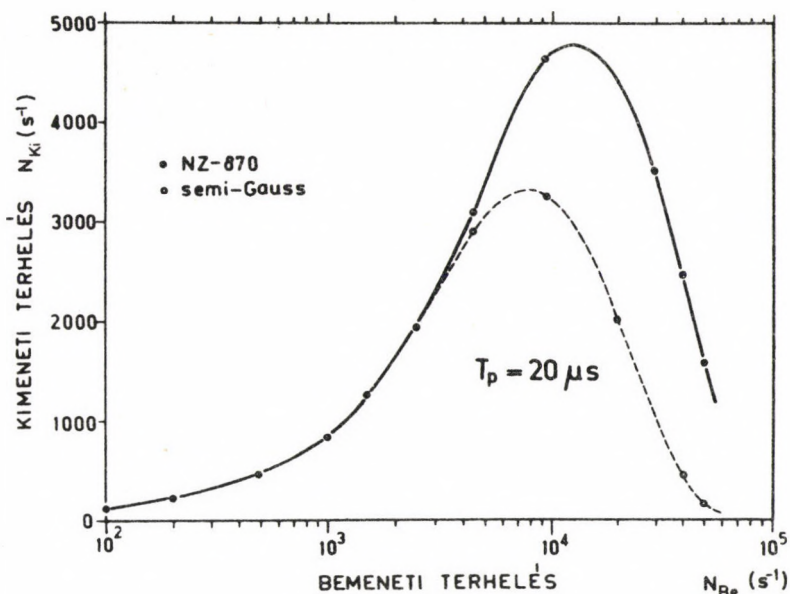
A spektrométer terhelhetőségére jellemző, hogy  $5 \cdot 10^4$  imp/s beütésszámnál a félértékszélesség ~180 eV /5,9 keV-nél/. A csúcscsúszódás ebben a beütésszámtartományban <15 eV. /1. a. ábra/

A rendszer kimeneti-bemeneti intenzitásaránya - a jelformálási módszer következtében - jobb, mint a hagyományos semi-Gauss formálás esetén. A javulás különösen nagy terhelések esetén jelentős. /1. b. ábra/



1.a. ábra





1.b. ábra

### 3.2. Háttér

A háttér jellemzése a fotocsucs előtti "sima", folyamatos háttér 1 keV tartományba eső részének a fotocsucs intenzitásához /területéhez/ való arányával történt.

A mérési eredményeket a következő táblázat tartalmazza:

Forrás	Háttér mérés tartománya/keV/	semi-Gauss /PSD nélkül/	NZ-870
$^{55}\text{Fe}$	2-4	$3,5 \times 10^{-3}$	$3,5 \times 10^{-3}$
$^{125}\text{I}$	10-20	$1-3 \times 10^{-3}$	$3-10 \times 10^{-4}$
$^{241}\text{Am}$	35-40	$1-3 \times 10^{-3}$	$2-5 \times 10^{-4}$

### 3.3. Stabilitás

A rendszer hosszúidejű vizsgálata során a csucshelyzet relatív stabilitására  $4 \cdot 10^{-4}$ /150 óra érték adódott. /Ez 2,3 eV eltérésnek felel meg 150 óra alatt, az 5,9 keV-os csucs esetében!/  
Hivatkozások

- 1 Bacsó J., Pázsit A.: Röntgen és lágy gamma sugárzás mérésére szolgáló mérőfej beriliumból készült belépő ablakkal és eljárás annak előállítására. MA-3137, NSZÜ G 01 T 1/24; G 01 T 1/36, Szabadalmi lajstromszám: 176.847
- 2 Lakatos T.: Proc. of. X. Int. Symp on Nucl. Electronics Dresden, 10-16. April. /1980/ 204.
- 3 Gáspár A., Lakatos T., Sulik B., Török I., ATOMKI Közl. 23 /1981/ 133.

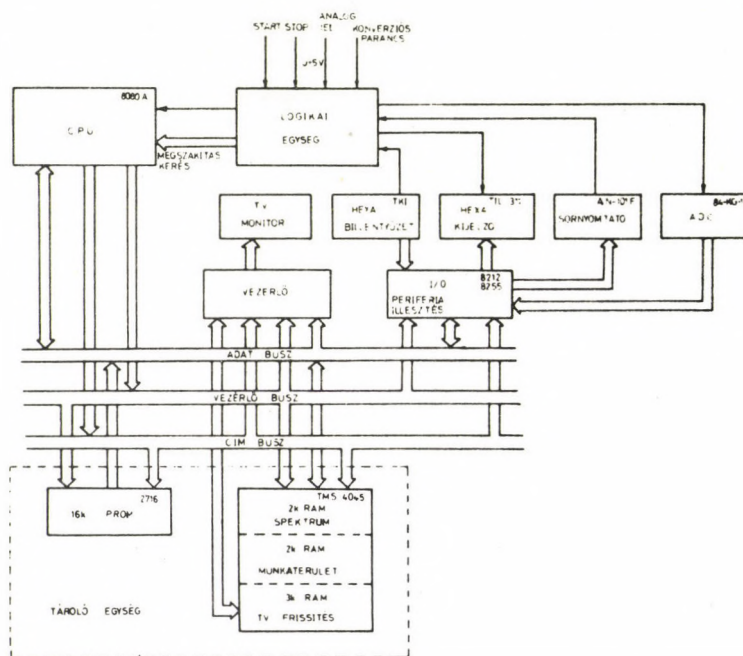


# MIKROPROCESSZOROS ADATGYŰJTŐ ÉS KIÉRTÉKELŐ RENDSZER ENERGIADISZPERZIV RÖNTGENSPEKTROMÉTERHEZ

Horkay Gy., Kis-Varga M., Molnár J.  
MTA ATOMKI, Debrecen, Pf. 51. 4001.

A röntgenemissziós anyagvizsgálat mind szélesebb körben kerül felhasználásra az iparban és mezőgazdaságban. Az Atom-mag Kutató Intézetben összegyűlt tapasztalatok alapján elmondható, hogy a gyakorlatban sok esetben csak néhány elem meghatározására van szükség. Ilyen feladatokhoz a sokcsatornás analizátorból és miniszámítógépből álló spektrumkiértékelő rendszer drága, komplikált és a berendezés kezelése is nagy szakértelmet igényel. Ezért vetődött fel az igény a minél egyszerűbb felépítésű és könnyen kezelhető célberendezés megvalósítására.

A létrehozott célberendezésben a spektrumgyűjtést és koncentrációsámítást egy INTEL 8080A mikroprocesszoron alapuló mikroszámítógép oldja meg. A berendezés blokkvázlatát az 1. ábra mutatja.



1. ábra Az adatgyűjtő és kiértékelő rendszer blokkvázlata

A hardver a következő fő egységekből épül fel:

- logikai egység,
- központi egység /CPU/,
- analóg/digitál átalakító /ADC/
- tároló egység,
- display vezérlő egység,
- periféria illesztő egység, perifériák



Az analóg jelfeldolgozóval a kapcsolatot a logikai egység tartja. A logikai egység határozza meg a mérési időt és ha a mérési idő letelt, programmegszakítást hoz létre. A perifériák megszakítási igényeit a központi egységhez juttatja.

A központi egység hagyományos felépítésű, 8 szintű programmegszakítás kezeléssel.

A tároló egység két fő részből áll:

- A működtető program 16 kbyte EPROM /tipusa 2716/ memóriába került elhelyezésre,
- 2 kbyte RAM /tipusa TMS 4045/ memóriát az ADC cimez és spektrumgyűjtésre használ, 2 kbyte RAM-ot átmeneti adattárolásra, 3 kbyte-ot pedig alfanumerikus és függvény megjelenítés frissítő memóriájaként használunk.

Az analóg/digitál átalakító a karakterisztikus röntgensugár energiájával arányos analóg jelet 10  $\mu$ s-os konverziós idővel 11 bitre konvertálja /tipusa Burr-Brown ADC 84KG-12/. A konvertált érték RAM memóriacimet határoz meg, amelynek tartalmát minuen egyes adott energiájú röntgenfoton beérkezésekor növelni kell. Egy ilyen elemi csatorna kapacitása 65 536.

A display vezérlő egység ön-frissítő típusu. Az alfanumerikus vezérlő egység 64 ASCII karaktert tud megjeleníteni 32 sorban. A függvény megjelenítő egység 512 oszlopban tud hisztogramot rajzolni. Az egyes csatornákat fényintenzitás változtatással és villogtatással meg lehet jelölni.

A berendezés perifériái a következők:

- TV monitor szolgál az interaktív mérésvezérlésre, spektrummegjelenítésre,
- sornyomtató /tipusa EPSON AN-101F/ 21 oszlopban 42 fajta karakterrel tudja a mérési jegyzőkönyvet kinyomtatni,
- hexadecimális billentyűzettel /tipusa TKI T 6084-F/ lehet utasítást, adatot bevinni a mikroszámítógépbe,
- hexadecimális kijelzősor mutatja a beírt adatokat, utasításkódokat és hibakódokat /pl. számolási tulcsordulás, 0-val való osztás, ADC tulcsordulás stb/.

Az assembly nyelven írt működtető program a következő fő részekből áll:

- interaktív mérésvezérlés TV monitoron keresztül,
- spektrumgyűjtés az ADC-vel,
- spektrummegjelenítés és spektrumkiértékelés,
- intenzitásmérés és koncentrációszaítás,
- sornyomtató vezérlés és jegyzőkönyvkészítés,
- lebegőpontos programcsomag.

Kissé részletesebben az alábbi programrészeket mutatjuk be:

#### Spektrummegjelenítés és spektrumkiértékelés

A mért 1024 csatornás spektrum 512 csatornás részletekben megjeleníthető /függőleges felbontás 200 pont/. A megjelenített spektrum mozgatható /lapozás, uszás, léptetés/, függőlegesen kinagyítható és a maximális értékre normálható.



Minden műveletet a hexadecimális billentyűzeten egy-egy billentyű leütése indít el.

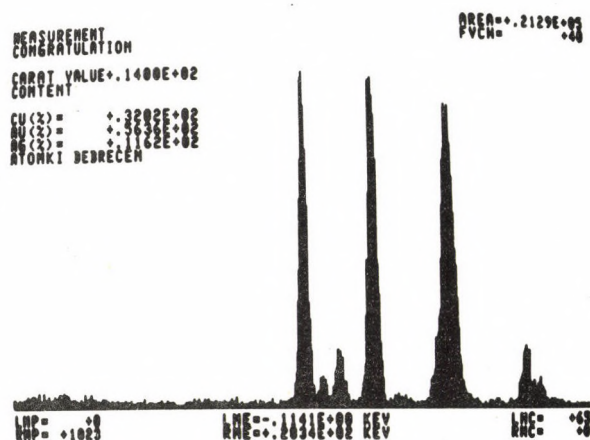
Spektrumkiértékelési műveletek a következők:

- a./ A spektrumon két marker mozgatható. A markerek pozíciója, energiája és az illető csatornák tartalma a TV monitoron a spektrum alatt mindig leolvasható.
- b./ Két kijelölt csucs alapján energiakalibrálás végezhető. A kalibrációs adatokat a program a következő hitelesítésig megőrzi.
- c./ A spektrum markerekkel kijelölt részén 5 pontos simítás végezhető.
- d./ A spektrumban fényesítéssel kijelölt csucs paraméterei /tisztá intenzitás, annak standard deviációja, a csucs sulyvonala és energiája valamint a félértékszélesség csatornában és energiában/ kiszámíthatók és kijelvezhetők.

### Intenzitásmérés és koncentrációszámítás

Jelenleg 3 üzemmódja lehet a berendezésnek:

- 1./ intenzitásmérés,
  - 2./ ékszerelemzés,
  - 3./ emberi haj Ca tartalmának meghatározása.
- 1./ A mért spektrum N db ablakában az összimpulzusszám trapez módszerrel kiszámítható.
  - 2./ Az ékszerösszetétel meghatározó program arany, ezüst és platina ékszerek összetételének meghatározására alkalmas. E demonstrációs program adott energiaablakokban 9 elemet /Au, Ag, Pt, Ni, Cu, Zn, Rh, Pd és Cd/ figyel. A mért intenzitásokból az összetételt iteratív uton, a matrix abszorpció figyelembevételével számítja ki. A 2. ábrán látható egy 14 karátos arányékszer spektruma és az elemzés eredménye.
  - 3./ Az intézeti orvosbiológiai kutatások céljára a berendezés tartalmaz egy programot az emberi haj Ca tartalmának meghatározására. A program a mért spektrumból 5 elem /Ca, S, Ar, K, Mn/ számításbevételével határozza meg a haj Ca tartalmát.



2. ábra Aranyékszer spektruma és paraméterei



Az elkészült célberendezés adott feladat esetén teljes mértékben helyettesíteni tudja a sokcsatornás analizátorból és miniszámítógépből álló rendszereket. Programmódosítással a legkülönbözőbb anyagvizsgálati célfeladatokhoz alkalmassá tehető a berendezés, így magában foglalja az univerzális felhasználás lehetőségét is.



## Az EMG által gyártott 31800 tip. sokcsatornás röntgenanalizátor

BARTH ALBERT

EMG BUDAPEST Pf. 5

A budapesti Elektronikus Mérőkészülékek Gyárában kidolgozott 31800 tip. sokcsatornás analizátor a röntgenfluoreszcenciás mérések és vizsgálatok céljára szolgál.

A szóban forgó készüléket a TESLA BRNO (CSSZSZK) által gyártott elektromikroszkóphoz dolgozták ki, de önálló készülékként is alkalmazható

Az analizátor három fő részből áll: központi rész, tápegység, kijelző egység. Ezek mind egy mozgatható asztalra vannak ráhelyezve. A központi rész magában foglalja az analóg jelfeldolgozó egységet, az analóg-digitális átalakítót, a 800-csatornás memóriát, az egész rendszer vezérlő egységét, a kijelző berendezés vezérlőblokkját és a külső berendezések csatlakoztatási blokkját.

### Üzem módok

#### 1. Amplitúdó analízis

Ebben az üzemmódban az analóg/digitális átalakítóval mérhető a detektorról érkező impulzusok nagysága.

Az adatgyűjtés figyelemmel kísérhető a kijelző ernyőjén.

Az energiatartományok mérés alatt nyomókapcsolók segítségével választhatók ki. A mérési automatikusan befejeződik:

- a) a beállított idő lejártá után
- b) amikor az ablakban lévő csúcs eléri a beállított értéket
- c) amikor az összes csatorna (400 vagy 800), vagy kiválasztott ablak csatornái tartalmának összértéke elérte a meghatározott értéket.

#### 2. Kijelző (display) üzemmód

Ezen üzemmódban a spektrumban különböző műveletek végezhetőek el.

Ki lehet választani 79 ablakot 1-127 csatorna szélességben (az ablak közép vonalától mindkét oldalon maximum 63 csatorna). Az ablak kiválasztásánál a display ernyőjén megjelenik az ablak sorszáma, középvonalának helye eV-ban kifejezve, az ablakhoz tartozó csatornák tartalmának



integrálértéke, vagy a háttérrel csökkentett integrálértéke.

Display üzemmódban tölthető a memória 400 vagy 800 csatornája.

A közép vonal helyzetét az ablakkal együtt, valamint az ablak szélességét növekvő sebességgel, billenőkapcsoló segítségével lehet változtatni.

A display ernyőjén láthatjuk a spektrum vertikális és horizontális kalibrálását.

A spektrumot folyamatos függőleges vonalakkal ábrázoljuk.

Két 400 csatornás spektrumot egyidejűleg is ábrázolhatunk, ha azok kalibrációja megegyezik. A spektrumok közül az egyiket (kiválasztás szerint) folyamatos vonalakkal, a másikat pedig pontokkal ábrázoljuk. Ez az összehasonlítás mérés alatt is lehetséges.

A display ernyőjén ábrázolni lehet a koordináta-hálót vagy csak annak függőleges (vízszintes) vonalait.

Lehetőség van az ábrázolás nyújtására vízszintes irányban.

A nyújtott spektrum a képernyőn folyamatosan mozgatható jobbra vagy balra.

A horizontális energiaskála a spektrummal együtt megnyulik és azzal együtt helyet változtat.

Lehetőség van a K, L, M markervonalak megjelenítésére.

A megfelelő billentyű lenyomásával a K vagy L vagy M sorozatból egyet kiválasztunk. Az előlap számjegyes billentyűzetén kiválasztjuk az elem sorszámt, melynek eredményeként a spektrumon megjelennek a kiválasztott sorozat markervonalai. A display képernyőjén megjelenik a kiválasztott sorozat jele, a rendszám és az elem vagy jele, valamint megjelenik ezen sorozat legkisebb energiájú markervonalának energiaértéke.

### 3. A spektrum simítása

Lehetőség van az ötpontos spektrum simításra. A simítás a "legkisebb négyzetek" módszere szerint történik, és többszörösen végrehajtható.

Ez a művelet rövid mérési idő mellett hasznos.

### 4. Strip művelet

Két spektrum közül tetszés szerint bármelyiket kiválasztva, megszorozható a beállított együttthatóval (-9,999-től +9,999-ig) és összegezhető egymással az előjel figyelembevételével.

Ennek az üzemmódnak a kiváltása után a display képernyőjén megjelenik



az együttható értéke, valamint a módosított spektrum.

A spektrummódosítás csak a választott ablak tartományát érinti. Billenő-kapcsoló segítségével fokozatosan gyorsulva változtathatjuk az együtthatót. Az együtthatóval együtt változik a képernyőn megjelenő spektrum is, így a kívánt spektrummódosítás könnyen beállítható. A módosítás csak akkor változtatja meg a memória eredeti tartalmát, ha a Strip Üzem mód nyomógombját újra megnyomjuk.

#### 5. Adatok beolvasása és kiadása

Adatok kiadása az alábbi külső berendezésekre lehetséges:

display, sornyomtató berendezés, kétkoordinátás regisztráló, lyukszalag-lyukasztó. Az adatbeolvasás lyukszalagolvasóval történhet. A display képernyőjére történő adatkiadás a 10 ablakból álló blokkok szerint történik. Kiadjuk az ablakokra vonatkozó információkat, ablak sorszámát, ablak középvonalának helyét és az ablakok csatornái tartalmának integrálértékét, vagy a háttérrel csökkentett integrálértékét. Az adatoknak a sornyomtató berendezésre történő kiadása két féle képpen lehetséges:

a) minden mérési és ablak-információt kiadunk:

mérési időt az összes csatorna tartalmának integrálértékét, valamennyi ablakra nézve az ablak sorszámot, középvonal helyét, ablak csatorna-tartalmának integrálértékét, vagy a háttérrel csökkentett integrálértéket

b) csak a kiválasztott ablak-adatait adjuk ki, vagyis:

a 0-ik ablak számára - vizsgálati idő, az összes csatornatartalom integrálértéke és a minden egyes csatorna tartalma:

a többi ablak számára - sorszám, középvonal helye, az ablak szélessége, a csatornák tartalmának integrálértéke, az adott ablak csatornáinak tartalma.

#### 6. Lehetőség van automatikus Üzem módra, amelynél a mérés után automatikusan adatfeldolgozás és adatkiadás történhet.

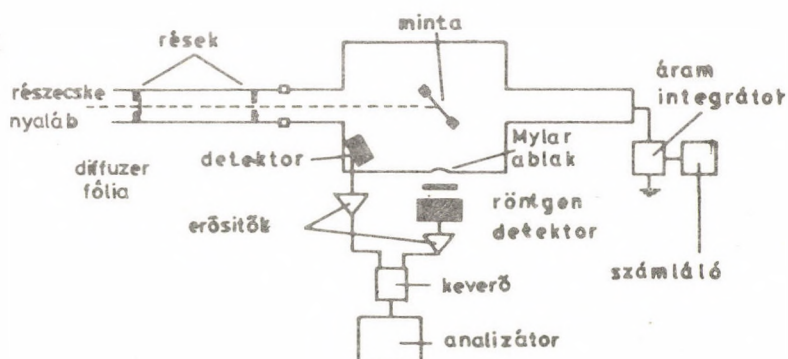


KÉMIAI ANALIZIS RÉSZECSKÉK KELTETTE RÖNTGENSUGÁRZÁSSAL  
Demeter István, Szőkefalvi-Nagy Zoltán

MTA Központi Fizikai Kutató Intézet, Budapest 114, Pf.49. 1525

A karakterisztikus röntgensugarak, ahogy azt a nevük is mutatja, jellemzőek az őket kibocsájtó atomok milyenségére, mivel energiájuk négyzetesen arányos a kibocsájtó elem rendszámával. Karakterisztikus röntgensugarak keltéséhez az atomok belső elektronhéjáról kell elektronokat eltávolítani. Ez az ionizáció történhet elektromágneses sugárzás /többnyire röntgensugárzás/ segítségével, ekkor beszélünk röntgenfluoreszcencia analizisről, de létrehozható a minta elektronsugárral vagy ionnyalábbal való bombázásával is. Az elektron-bombázást a röntgendetektorral felszerelt elektronmikroszkópokban használják, értékes analitikai adatokkal egészítve így ki a mikroszkóp szolgáltatta vizuális információt. Az előadás a harmadik esettel, azaz az ionnyalábokkal végzett röntgenanalizissel foglalkozik. A módszer-

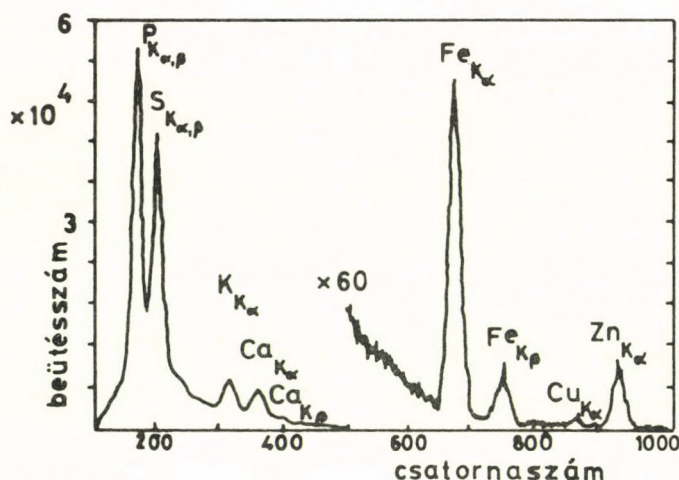
1. ábra Nukleáris és PIXE  
analízisek végzésére alkal-  
mas mérési elrendezés  
vázlata



nek, mely az angol "particle induced x-ray emission" elnevezés nyomán PIXE módszerként vált közzismertté [1], a lényege a következő. Felgyorsított ionok nyalábjával, rendszerint 2-3 MeV energiájú protonnyalábbal kell a vizsgálandó mintát bombázni. A keletkező karakterisztikus röntgensugárzás energiapéktrumának pontos megméréssel a mintában jelenlévő atomok milyenségére, az egyes röntgenvonalak intenzitásának meghatározásával pedig ezen elemek mennyiségére lehet következtetni. Az 1. ábra a mérési elrendezés vázlatát, a 2. ábra pedig egy jellegzetes PIXE spektrumot mutat. A sima lefutású háttéren jól elkülöníthetők a minta P, S, K, Ca, Cu és Zn atomjaitól származó csúcsok. A háttér döntően a mintában meglökött elektronok megállásakor keletkező fékezési sugárzástól ered, így csak a spektrum kisenergiájú tartományában jelentős, de ott is nagyságrendekkel kisebb, mint elektronbombázás esetén, az energia növekedésével



pedig rohamosan csökken. A háttér kicsinysége és a röntgensugárzás keltésének nagy hatáskeresztmetszete következtében a módszer viszonylag nagy érzékenységgel rendelkezik. A 2 MeV-es protonok hatótávolságához képest vastag szénmintában átlagos kísérleti körülmények között kimutatható legkisebb koncentrációkat a 3. ábra mutatja. Azonnal látszik a módszer egyik előnyös sajátossága, nevezetesen, hogy egyidejűleg sok elem mérhető nagyságren-



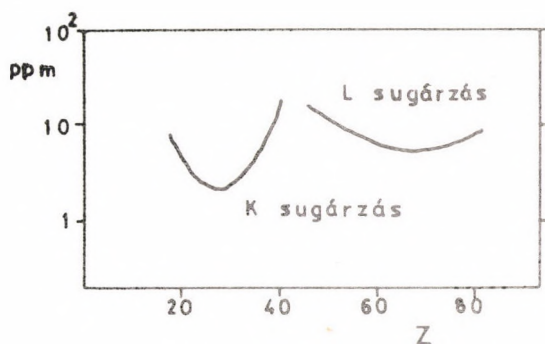
2. ábra Tengerimalac agykérgéből preparált kolínerg szinaptikus vezikula minta PIXE spektruma  
/ $E_p=2$  MeV/ [2]

den belül azonos érzékenységgel. A könnyebb elemek felé a mind jelentősebb abszorpció, a nagyobb rendszámok felé pedig a gerjesztés hatáskeresztmetszetének illetve a detektor hatásfokának csökkenése miatt romlik az érzékenység. Vékony minták alkalmazásával az érzékenység durván egy-másfél nagyságrenddel javítható, de egyúttal a mintakészítés jelentősen bonyolultabbá válhat. Egy adott analitikai feladatnál az összetételtől függően természetesen változhatnak az egyes érzékenységek.

Még lényegesebb viszont, hogy a módszer természeténél fogva igen kis mintamennyiséggel is megelégszik. A protonok ugyanis csak néhány  $10\mu\text{m}$  mélyre hatolnak be a mintába és a nyaláb átmérője sem nagyobb néhány mm-nél. Ez a tulajdonság jól kamatoztatható pl. biokémiai preparátumok vizsgálatánál, ahol rendszerint igen kis anyagmennyiségek állnak csak rendelkezésre [2]. Egyszerű rések alkalmazásával tovább csökkenthető az analizálandó felület,  $\sim 25\mu\text{m}$  nagyságú lokális felbontás könnyen elérhető, bonyolultabb és drágább elektromágneses fókuszálással viszont  $1\mu\text{m}$  vagy még annál is kisebb átmérőjű mikronyalábok is előállíthatók különleges mikroanalitikai vizsgálatokat téve így lehetővé.

A növekvő abszorpciók miatt szokásos körülmények között a Si-nál könnyebb elemek PIXE módszerrel már nem mérhetők. A bombázó részecskék azonban nemcsak röntgensugarakat kelthetnek, de különböző magreakciókat is létrehozhatnak, és ezek végtermékeinek megmérésével szintén végezhető kémiai analízis [3]. Ezek a magreakciókon alapuló módszerek rendszerint éppen a könnyű elemekre /C, N, O stb./ a legalkalmasabbak, így a két mérés egyidejű kombinációja még teljesebb analízis elvégzését teheti lehetővé. Hátránya a módszernek, hogy természetesen





3. ábra A különböző elemek 2 MeV-es protonokkal végzett PIXE méréssel kimutatható legkisebb koncentrációi vastag szén mátrixban

gyorsítóberendezés szükséges hozzá. Magyarországon csak a debreceni ATOMKI-ban és Budapesten a KFKI-ban vannak alkalmas gyorsítók, így ezen a két helyen folynak jelenleg PIXE vizsgálatok. Mivel az ionnyalábot légüres térben gyorsítják, a mintákat is vákuumba kell helyezni. Ez a tény bizonyos kényszerfeltételeket szab, a vizsgálandó mintának be kell ugyanis férnie a mérőkamrába és el kell viselnie a vákuumot.

A probléma természetétől függően a minták analizálhatók közvetlenül, minden előkészítés nélkül is, ilyenkor a módszer gyakorlatilag roncsolásmentesnek tekinthető. Viszonylag egyszerűen megoldható, hogy a bombázó nyaláb egy alkalmasan megválasztott fólia "ablakon" keresztül, mely fólia elég erős ahhoz, hogy ellenálljon a légnyomásnak, de elegendően vékony ahhoz, hogy a protonok számottevően ne fékeződjenek benne, kijöjjen az atmoszférára. Az ilyen kihozott nyalábbal most már nagyméretű tárgyak egyes részei, sőt közvetlenül folyadékok is analizálhatók lényegesen kiterjesztve a PIXE módszer alkalmazhatóságát.

Összefoglalva tehát a módszerrel mennyiségi elemanalízis végezhető; egyidejűleg több elem határozható meg közel azonos érzékenységgel; igen kis anyagmennyiség elég a vizsgálathoz; viszonylag gyors, a mérési idő néhány perctől egy-két óráig terjedhet; jól kombinálható más nukleáris módszerrel; alkalmassá tehető mikroanalízisre és folyadékok, lágy szövetek közvetlen vizsgálatára is.

A PIXE módszer ugyanakkor éppen a meglehetősen komoly technikai háttér szükségessége miatt egyelőre aligha válhat a röntgenfluoreszcencia analíziséhez hasonlóan elterjedt, mindennapi módszerre. Számos előnye és különleges lehetőségei miatt viszont más módszerek kitűnő kiegészítője lehet, így mindenképpen kívánatos, hogy létezése és használhatósága mind szélesebb körben ismertté váljék.

#### HIVATKOZÁSOK

- [1] S.A.E. Johansson and T.B. Johansson, Nucl.Instr.Meth. 137, /1976/473
- [2] Z. Szőkefalvi-Nagy, I. Demeter, L. Varga, K. Hollós-Nagy, L. Keszthelyi, KFKI-1981-26
- [3] G. Deconninck, Introduction to Radioanalytical Physics /Elsevier-Akadémiai Kiadó, Amsterdam, Budapest, 1978/



# NAGYÉRZÉKENYSÉGŰ, HORDOZHATÓ RÖNTGENFLUORESZCENCIA ANALIZÁTOR RÖNTGENCSÖVES GERJESZTÉSSEL

VATAI ENDRE ÉS ANDÓ LÁSZLÓ

MTA Atommagkutató Intézete, Debrecen

Napjaink egyik legfontosabb kémiai analitikai módszere a röntgenfluoreszcencia analízis. A használatban lévő analizátorokat három csoportba sorolhatjuk asszerint, hogy a mintában lévő elemek karakterisztikus sugárzását milyen módszerrel választjuk szét:

a) A hullámhossz diszperzív (kristálydiffrakciós) spektrométerek jó felbontást adnak, de kis fényerejük miatt a gerjesztés nagyteljesítményű (néhány kW) röntgencsővel történik. A minta összetevőinek karakterisztikus sugárzásai meghatározott Bragg-szögeknél jelennek meg, ahol a koncentrációval arányos intenzitásuk ionizációs-, proporcionális- vagy szcintillációs érzékelővel regisztrálható.

b) A nemdiszperzív vagy energiaszelektív röntgenspektrométerek esetében azt használjuk fel, hogy a különböző érzékelők az érzékeny térfogatukban elnyelődött röntgenkvantum energiájával arányos jelet adnak. A legfontosabb ilyen érzékelők az energiafelbontás csökkenő sorrendjében a félvezető [Si(Li), Ge(Li), stb.], a gáztöltésű proporcionális-, és a szcintillációs spektrométerek. Ezen spektrométerek jobb fényereje lehetővé teszi a radioaktív forrásból vagy kis teljesítményű (<10 W) röntgencsőből származó gerjesztő sugárzások felhasználását.

c) A harmadik csoportba sorolható műszereknél az energiaszelekciót nem spektrométer segítségével oldják meg, hanem két különböző elemből készített K- (vagy L-) abszorpciós-él típusu szűrővel kapott mérési eredmények különbsége adja a vizsgált sugárzás intenzitását. Ez a típus rokonságban van kristálydiffrakciós spektrométerekkel abban az értelemben, hogy az energia szerinti szelekció itt sem a detektor jel nagysága szerint történik. Energia-szelekciót azonban korlátozza az alkalmazható K- és L-abszorpciós élek száma. Fényereje, és így az alkalmazható gerjesztő forrás szerint a b) csoporthoz hasonló.



Az ipar és bányászat részéről az utóbbi időben úgy mennyiségi, mint minőségi szempontból növekvő igény mutatkozik a munkahelyeken közvetlenül alkalmazható hordozható berendezések iránt. Számos esetben ezek célszerűbben, vagy gazdaságosabban alkalmazhatók, mint a laboratóriumi műszerek. Például kohászatban, vagy gépiparban az alapanyag, vagy a termék minta-készítés nélküli ellenőrzése nemcsak idő és munkaerő megtakarítást eredményez, hanem olyan nagyméretű termékek vizsgálatát is lehetővé teszi, amelyből nem készíthető minta. Bányászatban a kitermelendő ércek in situ ellenőrzését, dusító-műben a dusítási folyamat gyors szabályozását teszik lehetővé. A hordozható analizátor az elérhető pontosság és mérési idő tekintetében nem maradhat el lényegesen a laboratóriumi berendezések mögött. Tapasztalatunk szerint a megoldásra váró problémák többsége a korábban alkalmazott módszerekkel nem, vagy csak nagy nehézségek árán oldható meg. Engedményeket tehetünk azonban az egyidejűleg meghatározható elemek számát tekintve, és néhány elem meghatározására alkalmas célműszer már elfogadható.

Az 1960-as évek elejétől kezdve foglalkozunk röntgensugárzás detektálásával proporcionális [1], majd szcintillációs detektor segítségével [2]. Ezek a tapasztalatok alapozták meg a kalcium-meghatározó [3] megépítését, amelyben a röntgensugárzások szétválasztása elektronikus úton történt. Az ötvözött acélok válogatására kifejlesztett műszerben a sugárzások szétválasztására már differenciális szűrőpárok szolgáltak [4]. Mindkét műszerrel elértük a hasonló kategóriába tartozó külföldi műszerek paramétereit. A velük szerzett tapasztalatok azonban megmutatták, hogy szcintillációs számláló esetében az elektronikus jelelválasztás csak speciális körülmények között alkalmazható, ahol a matrix röntgensugárzása távoli, vagy annak intenzitása a gerjesztő energia speciális megválasztásával lecsökkenthető. A szűrőváltós módszerrel [4] terepen nem minden esetben érhető el a laboratóriumban mintákkal elérhető eredmény, elsősorban azért, mert az alul és felülvágó szűrőkkel a mérés külön-külön történik, ennek következtében a felépítő emberi és technikai tényezők megnövelik a mérés bizonytalanságát. Itt kell szólnunk az utóbbi néhány évben Finnországban kifejlesztett hordozható analizátorról, amelyben javított feloldású proporcionális számláló került alkalmazásra, így sokcsatornás analizissal több elem egyidejű meghatározását teszi lehetővé. E műszer érzékenysége (pontossága) [5] hasonló a kiegyensúlyozott szűrőpárt felhasználó műszerekéhez, azonban megszünteti a szűrőváltás által okozott bizonytalanságot, másrészt mikroszámítógép alkalmazása mátrix korrekciót tesz lehetővé.

A műszerek kifejlesztése során szerzett tapasztalataink, a külföldi műszerekkel elérhető pontosság, valamint az elvégzett kiegészítő vizsgálataink alapján arra a következtetésre jutotunk, hogy a hagyományos módszerekkel nem növelhető tovább az egységnyi idő alatt elérhető pontosság. Ennek több oka lehet, amelyek közül a leglényegesebbek az alábbiak:

1) A gerjesztés intenzitása radioaktív forrás felhasználása esetén nem növelhető lényegesen.



2) A statisztikus hiba csökkentésének határt szab a detektor holtideje is. A mérhető intenzitások nem növelhetők néhány-szor  $10^5$  imp/sec fölé.

3) A jel/háttér viszony nagy lehet, különösen, ha a mátrixot alkotó elemhez közeli rendszámú elemet kell meghatározni. Az első és részben a harmadik pontra a megoldást a röntgencső alkalmazása adja meg. Már a kis teljesítményű ( $\sim 5$ W) röntgencső is ezerszer nagyobb intenzitást képes biztosítani, mint az általánosan használatos radioaktív források. Másrészt az anód helyes megválasztásával bizonyos esetekben elérhető, hogy a mátrix gerjesztése minimális legyen (pl. vasat ötvöző Ti, V, Cr, Mn vizsgálatánál Fe anód alkalmazása). A röntgencső alkalmazása önmagában még semmit sem old meg, ha nem találunk megoldást a második pontban felvetett kérdésre. Kutatásaink döntő eredménye az, hogy sikerült olyan analizátor-detektor együttest kialakítani, amely nagy transzmissziót és gyakorlatilag holtidő-mentes detektálást biztosít.\*

Az így létrehozott hordozható műszerrel kb. egy nagyságrenddel pontosabb meghatározás érhető el, mint a hagyományos megoldásokkal, ami vas ötvözőire a Ti-Cr tartományban  $\sim 0,01$  % (100 ppm), a Co-Cu tartományban 0,02-0,05 % 2 percnél rövidebb mérési idő alatt. Könnyű mátrixban a fenti elemek meghatározásának pontossága hasonló mérési idők mellett további egy nagyságrenddel jobb (10-50 ppm). A jelenleg kifejlesztés alatt álló műszer két elem meghatározására alkalmas a Ca és annál nagyobb rendszámú elemtartományban. Lehetőség van a Si-Ca tartományban használható műszer megépítésére is.

#### Hivatkozások

- [1] Vatai Endre, Egyetemi doktori értekezés, KLTE, Debrecen, 1965
- [2] Vatai Endre, Hohmuth K., ATOMKI Közlemények 10 (1968) 27
- [3] Kádár I., Berényi D., Móri Gy., Varga D., Vatai E., Somosi I. és Vitéz J. Radioanalytical Chem. beküldve
- [4] Vatai E., Kádár I., Cserny I., Bolyki L., Ózdi Acél 8 (1980) 47
- [5] X-MET portable analyzer, Outokumpu Oy, Espoo, Finland

\* Szabadalmaztatása folyamatban.



# ZÁRT $^3\text{H}/\text{Ti}$ FORRÁS ALKALMAZHATÓSÁGA A RÖNTGENFLUORESzcENCIA ANALÍZISBEN

Csikainé Buczkó Margit, Nagy József, Borbély Sándor

KLTE Izotóp Laboratórium, 4010 Debrecen

## Bevezetés

A röntgenfluoreszcencia spektrometria az elmúlt két évtizedben világszerte széleskörű alkalmazást nyert a nyersanyag-kutatásban és az ipari termékek ellenőrzésében egyaránt. Hazai alkalmazása csak az elmúlt évtizedben terjedt el. A radioizotópos gerjesztés különösen előnyössé teszi a módszert hor-  
dozható kivitelű analizátorok tervezésére is.

A  $Z=11-24$  rendszám tartományba eső könnyű elemek gerjesztésére  $\text{Fe-55}$  vagy trícium-titán, illetve trícium-cirkónium források alkalmazhatók kedvezően [1]. Ezek fizikai adatait az 1. táblázatban tüntettük fel [2,3,4].

1. Táblázat  
Alacsonyenergiájú röntgenforrások fontosabb paraméterei

	$^{55}\text{Fe}$	$^3\text{H}/\text{Ti}$ vagy $^3\text{H}/\text{Zr}$
Felezési idő (év)	2,7	12,33
Bomlásmód	E.C.	beta
Fotonenergia (keV)	5,9	2-12

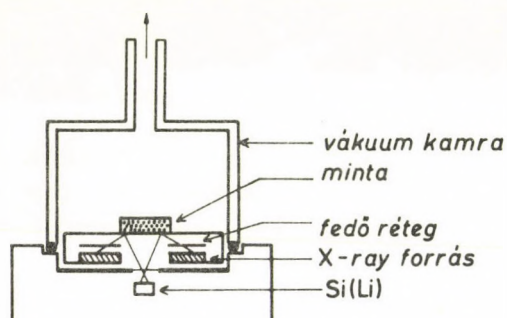
Trícium forrás esetén a fluoreszcencia keltésében a beta-részecske és az általa keltett fékezési sugárzás egyaránt résztvesz. A kilépő fotonok energiaeloszlása a 2-12keV tartományban folytonos, 4,5keV legvalószínűbb érték mellett. Az emittált fotonok teljes száma trícium-titán esetén kedvezőbb ( $1,8 \cdot 10^{-4}$  foton/beta) mint trícium-cirkónium forrásnál ( $4 \cdot 10^{-5}$  foton/beta) [3].

A trícium gerjesztőforrás elterjedését korlátozza, hogy a forrásból trícium szökik meg, amely szennyezi a laboratórium levegőjét [5]. Stevenson szerint [6] egy vastag trícium targetből a trícium megszökése kevesebb mint 0,1% évente, azaz egy  $1,1\text{TBq}$  ( $30\text{Ci}$ ) aktivitású forrásból óránként  $0,126\text{MBq}$  trícium szökik meg és egy normál méretű laboratóriumban ( $100\text{m}^3$ )  $1,26\text{kBqm}^{-3}$  trícium koncentrációt hoz létre. A megengedett szennyezettség  $185\text{kBqm}^{-3}$  ionizáló sugárzásnak kitett egyének esetén, amit a fentiek szerint többórás munka után érhetünk el. A szennyezés mértékének csökkentésére a forrásokat különböző anyagú és vastagságú rétegekkel fedtük és vizsgáltuk a zárt trícium forrás gerjesztési sajátosságait.

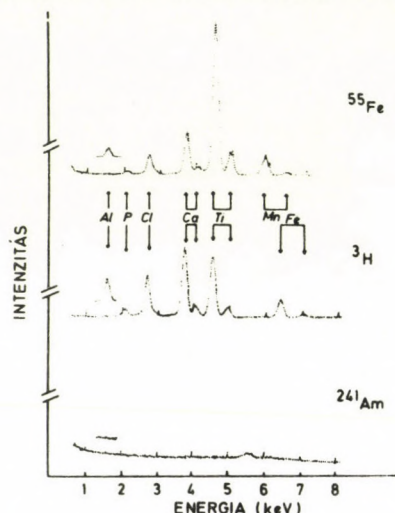


## Kísérleti körülmények

A mérésekhez használt gyűrű alakú  $^3\text{H}/\text{Ti}$  forrást a neutrongenerátor trícium targetjéből készítettük. Az összehasonlításra használt  $^{241}\text{Am}$  forrás a laboratóriumunkban készült, míg a  $^{55}\text{Fe}$  forrás Amershamból származott. A  $^3\text{H}/\text{Ti}$ ,  $^{55}\text{Fe}$  és  $^{241}\text{Am}$  források aktivitása rendre 1,1TBq, 600MBq és 370MBq volt. Az abszorpció csökkentésére a forrást és a mintát vákuumkamrában helyeztük el a detektor felett, az 1. ábrán látható elrendezésben. A karakterisztikus sugárzást NTA 1024 sokcsatornás analizátorhoz kapcsolt Si(Li) detektorral észleltük. A különböző energiájú karakterisztikus sugárzás előállítására keményítóből készített standard minta szolgált, amely 5s%-ban tartalmazta az Al, P, Cl, Ca, Ti és Fe elemeket. A levegő tríciumtartalmát áramlásos ionizációs kamrával mértük.



1. ábra  
A mérési elrendezés  
metszete

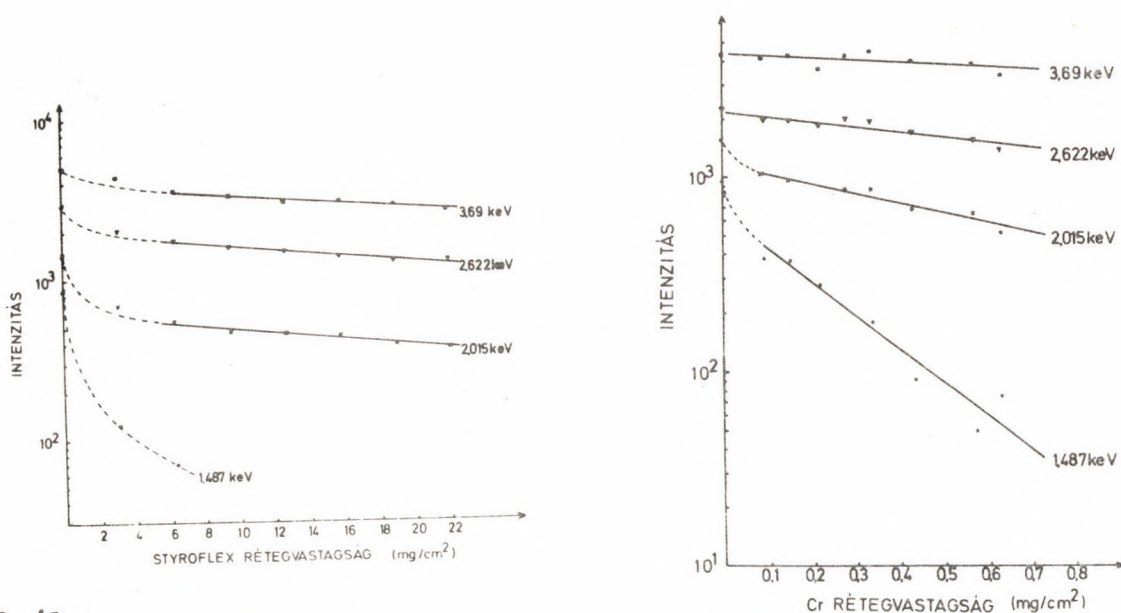


2. ábra  
A standard minta  $^{55}\text{Fe}$ ,  
 $^3\text{H}/\text{Ti}$  és  $^{241}\text{Am}$  forgással  
gerjesztett röntgen-  
spektruma

## Eredmények

A 2. ábra a standard minta  $^{55}\text{Fe}$  és  $^3\text{H}/\text{Ti}$ , valamint a nagyenergiájú  $^{241}\text{Am}$  (59keV) forrással gerjesztett spektrumát szemlélteti. Az ábrából megállapítható, hogy a  $Z=22-24$  rendszám-tartomány kivételével a trícium forrás kedvezőbb a könnyű elemek gerjesztésére, mint a  $^{55}\text{Fe}$ . További előnye, hogy a Cr-nál nagyobb rendszámú elemeket is gerjeszti a széles energiaspektrumú fékezési sugárzása révén. A gerjesztő sugárzás energiájának növelésével a könnyű elemek gerjeszthetősége gyakorlatilag elhanyagolható. A trícium megszökés mértékének csökkentésére a  $^3\text{H}/\text{Ti}$  forrásokat epoxigyanta, styroflex illetve párologtatott Cr-réteggel fedtük. A gerjesztett fluoreszcencia sugárzás intenzitását a fedőréteg vastagságának függvényében a 3. ábrán tüntettük fel, króm illetve styroflex esetén.





3. ábra

A gerjesztett sugárzás intenzitása a fedőréteg vastagságának függvényében

Az ábrából megállapítható, hogy a forrás lefedése csak a 2keV-nél alacsonyabb energiájú sugárzás esetén okoz jelentős intenzitás veszteséget. Az abszorpciós görbék jellegének változása az energia függvényében, alátámasztja Tanemura [7] eredményeit, amely szerint a betagerjesztés csak kisrendszámú elemek esetén jelentős. A trícium 18keV-es betasugárzása a kis hatótávolság miatt ( $10^{-3}\text{mgcm}^{-2}$ ) csak fedetlen forrás esetén adott számottevő járulékot a teljes csúcsintenzitáshoz. A trícium megszökését  $1,6\text{mgcm}^{-2}$  vastagságú epoxigyanta fedőréteg kb. egy nagyságrenddel csökkenti [8]. Más fedőréteg ennél rosszabbul zár.

Tovább csökkenthető a kontamináció veszélye azzal, ha a mintacserét a vákuumkamra fellevegőzése nélkül valósítjuk meg. Mind a forrás lefedése, mind a vákuumban történő mintaváltás technikailag megoldható feladat, és lehetővé válik egy a gerjesztési tulajdonságait és felezési idejét tekintve egyaránt előnyös forrás rutinszerű alkalmazása.

#### Irodalom

1. J.R.Rhodes, The Analyst, 91(1966)683
2. C.M.Lederer, Table of Isotopes, Seventh Edition, John Wiley and Sons, New York, 1978.
3. K.H.Ansell, J.Stevenson, Proceedings of the 2nd Symposium on Low-energy X- and Gamma-Sources and Applications, Austin, Texas, March 27-29, 1967, p.764.
4. J.R.Rhodes, Ibid, p.843.
5. K.W.Ostrowski, Ibid, p.944.
6. J.Stevenson, Ibid, p.962
7. T.Tanemura, Jap.J.Appl.Phys., 3(1964)208
8. Cs.M.Buczko, A.Borbély, J.Nagy, 49(1981)299



# A KÉMIAI ÁLLAPOTBELI KÜLÖNBSÉGEK MEGHATÁROZÁSÁNAK LEHETŐSÉGEI RÖNTGENFLUORESZCENS ANALITIKAI MÓDSZERREL

Csikós Csabáné

Veszprémi Vegyipari Egyetem, Ásványtan Tanszék, Veszprém,  
Pf. 28, H-8201

## Bevezetés

Különféle vegyületekben lévő adott elem által kibocsátott röntgensugárzást mérve számos szerző [1], [2], [3], [4] kísérleti eredményei azt bizonyítják, hogy az adott elem kémiai állapota, koordinációs környezete az emittált vonalaknak mind hullámhosszára, mind pedig intenzitására hatással van. Ezek a hatások a röntgenfluoreszcens technika korszerűsödése révén kétféle megközelítésből vizsgálhatók:

a./ Bebizonyosodott, hogy a pormintákból végzett rutinszerű kémiai analízis pontosságát jelentősen befolyásolja az a tény, hogy bizonyos vonalak csúcshelyzete vegyületről vegyületre változik, s ily módon a beállított szöghelyzet, mely egy adott vegyületben lévő elem által kibocsátott sugárzás intenzitásának mérésére megfelelő, más esetekben már nem a valódi csúcshelyzetet jelenti.

b./ Elméleti szempontból viszont a csúcseltolódások precíz mérésének van nagy jelentősége, melynek alapján bizonyos elemek kémiai állapota, koordinációs száma határozható meg.

## Elméleti megfontolások

Ha az elektronok száma a külső vegyérték-héjon a kémiai kötés jellegének megváltozása révén változik, akkor ez bizonyos változást idéz elő a többi héj energia állapotában is, s ezzel együtt az emittált vonalak  $\lambda$  -ja is megváltozik. Ez a hatás azon elemek esetén a legszembetűnőbb, melyek által kibocsátott röntgensugárzás a külső héjakat érintő átmenetektől származik: K-vonalak tekintetében: Na, Mg, Al, Si stb. Ahullámhosszdiszperzív spektrometriában a Bragg egyenlet értelmében a  $\lambda$  -beli eltérés  $\theta$  -szögbeli változás meghatározá-



sával mérhető. Az analizáló kristályok felbontóképességét /ld. egyenlet/ figyelembe véve az alábbiakat kell szem előtt tartani:

$$\frac{d\Theta}{d\lambda} = \frac{n}{2d \cos \Theta}$$

ahhoz, hogy a  $\frac{d\Theta}{d\lambda}$  a lehető legnagyobb legyen,

- $\cos \Theta$  -t alacsony értéken kell tartani
- az analizáló kristály  $2d$  értékének hőmérsékletváltozás hatására bekövetkező ingadozását minimálisra kell csökkenteni /pentaeritrit kristály!/  
 - szükség esetén magasabb rendű / $n=2$ / vonalak intenzitása mérendő

### Vizsgálati módszer

Az ásványtai és szilikátkémiai szempontból jelentős, különböző koordinációs szférában, kémiai kötésben lévő Al és Si  $K\alpha$  és  $K\beta$  vonalai hullámhosszeltolódásának tanulmányozásához egy Philips PW 1410 típusu röntgenspektrométert alkalmaztunk, mely léptetőmotorral van ellátva, s  $0.01^\circ$ -onkénti  $\Theta$ -szögmérést tesz lehetővé. Az analizáló kristályok hőtágulásából adódó vonaleltolódások okozta hiba minimálisra csökkentését hőmérsékletstabilizáló rendszer biztosítja. A különböző állapotú Al és Si karakterisztikus vonalainak szöghelyzetét PE/pentaeritrit/kristály alkalmazásával határoztuk meg. Tlap/talliumfoszfát/ kristállyal is végeztünk méréseket. A csucshelyzetek megállapítására minden esetben grafikus módszert alkalmaztunk.

### Eredmények

Fenti vizsgálati módszert Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> rendszerre alkalmazva a csucshelyzetek eltolódásának figyelmen kívül hagyása az Al  $K\alpha$  -vonalán - finom kollimáció esetén 8% intenzitáscsökkenést eredményez, durva kollimációnál pedig 3% az intenzitásvesztés. Az energiaváltozásra érzékeny  $K\beta$  vonalon végzett meghatározásoknál ezek az értékek 12%-ra ill. 44%-ra növekedhetnek. Ezért a pormintákból történő kémiai analízis mindig egyedi csucsmeghatározást igényel.

Ásványokban lévő Al 6-os és 4-es koordinációjának meghatáro-



sához etalonként pirofillitet /csak 6-os koordinációju Al-t tartalmaz/, illetve káliumföldpátot /csak 4-es koordinációju Al-t tartalmaz/ használtunk. S bár a  $K\beta$  -vonal jóval gyengébb mint a  $K\alpha$ , akétféle Al  $K\beta$  -vonala közötti  $\Delta\theta$  szög pontosabban mérhető; relativintenzitás mérésén alapuló szisztematikus kalibrációt is lehetővé tesz, megnyitva az utat az ásványok szerkezetvizsgálata szempontjából igen fontos  $Al^{IV}/Al^{VI}$  arány meghatározása felé.

Si-SiO<sub>2</sub> rendszert vizsgálva a  $K\beta$  vonalak közötti energiakülönbség okozta szögeltolódás még jelentősebb /PE kristálynál 0.243°/. Ez a tény további kutatások irányvonalát szabja meg.

- [1] P.D. Zeman, Anal.Chem. 32 /6/, 595, /1960/.
- [2] L.S. Birks, J.V. Gilfrich, Spektrochim. Acta, 33B /7/ /1978/ 305.
- [3] H. Oppolzer, E. Wolfgang, Mikrochim. Acta, 6 /1975/ 311
- [4] Y. Gohshi, A. Ohtsuka, Spectrochim. Acta, 28B /1973/ 179



# ÜZEMI TAPASZTALATOK AZ XRFA-5 IZOTÓPOS RÉZÖTVÖZET ELEMZŐ KÉSZÜLEKEN ÉS ANNAK TOVÁBBFEJLESZTÉSE

Móricz Imre

Csepel Művek Fémműve Székesfehérvári Gyárgysége

8002. Székesfehérvár, Pf. 64.

Dr. Kalinka Gábor, Dr. Kis-Varga Miklós, Dr. Kovács Pál

MTA ATOMKI, 4001. Debrecen Pf. 51.

## 1. Az XRFA-5 energiadiszperzív röntgenspektrométer rövid általános leírása

A vizsgálandó mintát <sup>241</sup>Am radioaktív izotóp gerjeszti a minta összetételére jellemző karakterisztikus röntgensugárzás kibocsátására. Ezt Si(Li) félvezető detektorral rendelkező energiadiszperzív rendszer dolgozza fel. Programozható kalkulátor értékeli ki a röntgenspektrumot. Az egész mérési folyamat a minta behelyezésétől az eredmény kinyomtatásáig teljesen automatizált. Az XRFA-5 Ti-nál nagyobb rendszámú elemek vizsgálatára alkalmas.

Az XRFA-5 helyigénye kicsi, különösebb feltételeket (pl. klimatizálás) nem igényel. 220 V-os stabilizált hálózati feszültségről üzemel. Elektromos teljesítményfelvétele csak 400-500 W.

## 2. Réz alapú ötvözetek elemzése

A Csepel Művek Fémműve Székesfehérvári Gyáregységében réz alapú ötvözeteket állítanak elő tömb és öntvény formájában. A kiindulási alapanyag a legkülönbözőbb ötvözött réz, cink, stb. hulladékanyag, fémhulladékok. A hulladékfeldolgozás, a korszerű minőségellenőrzés és minőségbiztosítás, a fokozódó minőségi követelmények együttesen szükségessé tették korszerű, gyors és automatizált mérési módszerek bevezetését. Ilyen célra fejlesztette ki az ATOMKI az XRFA-5-öt.

### 2.1. A mérés előkészítése

Műszakonként legalább egyszer szükséges a mérőprogram beállítása, az energiakalibrálás, az etalonmérések elvégzése. A minta elemzendő felületét sztergályozni kell. A jó minőségű felület kialakítása nagyon fontos.

### 2.2. A röntgenspektrum kiértékelése

Az etalonok, minták mérési ideje 500 sec. Eddig tart az impulzus amplitudó analízis, hogy az analizátorban kialakuljanak a viszonylag nagyobb, jól kiértékelhető röntgensúcsok. A kiértékelés menete vázlatosan a következő:

1. Energiakalibráció

2. A megadott energiaablakokban intenzitásmérés (csúcs alatti



- terület meghatározás, háttér meghatározás).
3. Háttérkorrekció
  4. Az átfedő csúcsok szétválasztása.

### 2.3. A koncentráció-meghatározás elve

A tiszta röntgenintenzitások meghatározása után a koncentráció-intenzitás függvény alapján következik a koncentráció kiszámítása. Ez a függvény egyszerűbb esetekben lineáris. Összetettebb ötvözetek esetén (például alumíniumbronzok, ólombronzok, különleges sárgarézek, stb.) számolni kell az ún. mátrixhatással is. Sárgaréz ötvözeteknél sikerrel alkalmaztuk a módosított  $\alpha$ -paraméterek módszerét. Alumíniumbronzoknál az exponenciális abszorpciós formulán alapuló modell vezetett jó eredményre.

### 2.4. Az XRFA-5 fontosabb mérési jellemzői

Konkrétan három ötvözettypusra dolgoztuk ki eddig az elemzőprogramot: a Cu-Zn és a Cu-Zn-Pb sárgarézötvözetre, a Cu-Zn-Pb-Sn vörösötvözetre és a Cu-Al-Fe-Mn alumíniumbronz ötvözetre. A mérési tartományok például a sárgarézötvözetekben a következők: Cu: 50-80 %, Zn: 20-45 %, Pb: 0,15-5,0 %, Sn: 0,05-2,0 %, Fe: 0,2-1,0 %, Mn: 0,2-1,0 % és Sb: 0,05-0,5 %. A rézelemzést a vörösötvözetekben és az alumíniumbronzokban még nem sikerült kielégítően megoldani. Ugyancsak feladatként áll előttünk a Ni elemzés megoldása, amelyet a Ni-Cu-Zn átfedés miatt nem sikerült eddig megbízhatóan kidolgozni.

Nagyszámú mérési eredmény közlésére most nincs lehetőség, ezért csak példaként említjük meg, hogy a réz mérések relatív hibája (Cu 60-70 % esetén) 0,2-0,3 %, a cinknél (Zn 25-35 % esetén) 0,1-0,8 %, az ólomnál (Pb 2-6 % esetén) 1-5 %, az ónnál (Sn 5-7 % esetén) 1-2 %, a mangánnál (Mn 1-3 % esetén) 2-5 %, a vasnál (Fe 3-6 % esetén) 1-5 % és az antimonnál (Sb 0,1-0,4 %) 5-20 % a relatív hiba.

A reprodukálhatóságot (azonos minta ismételt elemzése) a standard deviáció és a mérési sorozat számtani átlagának hányadosa jellemzi. Ennek értéke a megadott mérési tartományban rézre 0,5 %, cinkre (30-40 %) 0,7 %, alacsony cinkre (1-8 %) 3 %, ólomra 5 %, ónra 3 %, mangánra és vásra 5 %, antimonra 10 % körül van.

### 3. Eddigi tapasztalatok értékelése, a készülék továbbfejlesztése

Az XRFA-5-öt az 1978 novemberi üzembehelyezés és az első év nehézségei (programozási és műszaki problémák) után sikeresen alkalmazzuk. Gyorspróbáknál 200 sec. után is elfogadható eredményt ad 4-6 vagy akár 7 elemre. Évek óta folyamatosan műszakban használjuk, a meghibásodás nagyon ritka, műszakilag is nagyon jól működik. Nagy előnye az automatizáltság, az egyszerű kezelés és az egyszerű karbantartás is. A gyártási technológia gazdaságosságának fokozása, valamint a termékminőség színvonalának emelése megköveteli a mérési idő csökkentését és az elemzési pontosság fokozását. A készülék



lék továbbfejlesztésének célja ezen követelmények kielégítése mellett további ötvözetfajták (különleges sárgarezek, ólom-bronzok és ónbronzo) elemzésének megoldása is. Az alábbi táblázatban a fejlesztés befejezéséhez közel álló készülék által vizsgálható ötvözetek összetételét foglaltuk össze:

Elem	Elemzési tartomány %					
	Srö.	Ksrö.	Vöt.	Snbz.	Pbbz.	Albz.
Cu	50-90	50-80	75-95	80-99	60-90	70-95
Zn	10-45	20-40	0,5-10	0,1-3	0,1-3	0,1-3
Pb	0,1-5	0,1-2	0,5-10	0,1-3	2, -30	0,1-2
Sn	0,05-2	0,05-2	0,5-12	0,5-18	0,5-15	0,05-2
Fe	0,1-2	0,1-6	0,1-2	0,1-2	0,1-2	0,1-6
Mn	0,1-2	0,1-6	0,1-2	0,1-2	0,1-2	0,1-13
Ni	0,2-3	0,2-2	0,2-3	0,2-3	0,2-5	0,2-6
Sb	0,05-0,5	0,05-0,5	0,05 -1	0,05-0,5	0,05-0,5	0,05-0,5

A fenti követelmények kielégítése céljából a továbbfejlesztett készülék az alábbi műszaki módosításokat tartalmazza:

- 1.2 GBq helyett 3.7 GBq aktivitású Am-241 izotóp
- az 50 mm<sup>2</sup> érzékeny felületű, 180-200 eV felbontóképességű Si(Li) detektor
- az NV-806 típusú ellenállás visszacsatolt előerősítő helyett NV-809 típusú pulzált drain-visszacsatolású előerősítő
- az NZ-853 típusú analóg jelfeldolgozó helyett a lényegesen jobb spektroszkópiái paraméterekkel rendelkező NZ-870 típusú analóg jelfeldolgozó használata.

Ezen fejlesztések eredményeként a készülék spektrometriai jellemzői lényegesen javulnak: a jobb energiafelbontó képesség fokozza a szelektivitást, az erősebb gerjesztő izotóp, a nagyobb terhelhetőség és - spektrumstabilitás - 200 másodperc mérési idővel is - csökkenti a mérések statisztikus hibáját és fokozza az érzékenységet (az eddigi mérési idő 500 s volt). Módosul a kiértékelő program is, ami az elemzések pontosságát tovább fokozza, ugyanakkor az újabb ötvözetek elemzésére is alkalmassá teszi a készüléket.



## ENERGIADISZPERZIV RÖNTGENFLUORESZCENS ANALIZIS A PÁSZTÁZÓ ELEKTRONMIKROSKÓPBAN

Pozsgai Imre

M.T.A.Műszaki Fizikai Kutatóintézete, 1325 Bp.

Ujpest 1.Pf.76

Elektronmikroszkópban végrehajtott röntgenfluoreszcens mérésekről eddig két közlemény számolt be [1,2]. Az idézett vizsgálatokban a röntgensugárzást vékony fém fóliák elektronokkal történő besugárzásával nyerték és a vékony fólián áthaladó sugárzást használták gerjesztésre. Céljuk a detektálási határoknak az elektronsugaras mikroanalizishez képesti javítása volt. A két dolgozatban alkalmazott Mo transzmissziós targetek különböző vastagsága (25 illetve 10  $\mu\text{m}$ ) indította jelen cikk szerzőjét, hogy a targetvastagság és gyorsító feszültség szerepét vizsgálja.

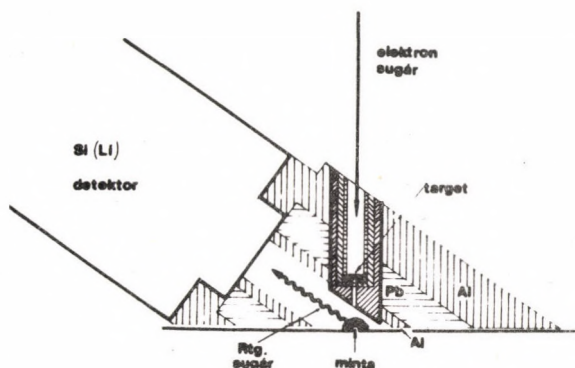
A méréseket Si(Li) detektorral működő EEDS-II típusú röntgenspektrométerrel végeztük, amely egy JSM-35 típusú pásztázó elektronmikroszkópra van felszerelve. A detektor  $35^\circ$  alatt hajlik a mintatartó síkjához, aktív felülete 12,5 mm<sup>2</sup>. A kísérleti elrendezés vázlatát az 1. ábra mutatja. A minta-target távolság 5 mm, a minta-detektor távolság 25 mm. Elektronsugaras mikroanalizist a detektornak a fluoreszcens feltétellel együtt történő visszahúzása után lehet végezni. 99,9 % tisztaságú Mo és Rh fóliákat használtunk targetként.

Elektron- és röntgen gerjesztéses spektrumot hasonlítottunk össze a 2. ábrán. A következő ábrák P/B arányokat mutatnak (P-nettó csúcs-magasság, B-háttér). A P meghatározására energiatartományként a csúcs félértékszélességét vettük. A háttér meghatározására lineáris interpolációt alkalmaztunk: az egyik intervallumot a  $K_{\alpha}$  csúcs alatti, a másikat a  $K_{\alpha}$  és  $K_{\beta}$  közötti energiatartományból vettük. Ez az eljárás a valódinál kisebb P/B arányt eredményezhet. A 3. ábrán GaAs-ból származó Ga csúcs P/B-je látható a mikroszkóp gyorsító feszültségének függvényében; paraméter a Mo target vastagsága. A P/B javul növekvő targetvastagsággal 100  $\mu\text{m}$ -ig úgy, hogy a bemeneti intenzitás  $10^4$  imp/s felett marad.

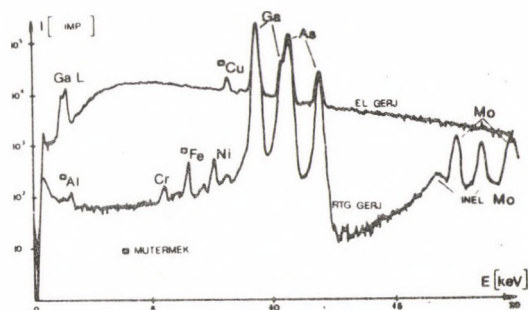
Megfelelő targetvastagságot választva és helyesen megválasztva a gyorsító feszültséget, lehetőség van arra, hogy a gerjesztő karakterisztikus és folytonos sugárzás egymáshoz viszonyított arányát optimalizáljuk, alkalmazkodva az analízálendő elemek tartományához. Ezt a gondolatot tükrözi a 4. ábra, mert YIG mintában lévő Y jó P/B-vel gerjeszthető vastag Mo target alkalmazásakor, viszont a mintában lévő Fe kedvezőbben analízálható vékony fólia-targettel, alacsony gyorsító feszültségen. Az előbbi főként karakterisztikus, az utóbbi pedig folytonos sugárzással bekövetkező gerjesztés eredménye. A mondottak értelemszerűen igazak a Rh target alkalmazásakor kapott eredményeinkre, miként azt az 5. ábra mutatja.

A röntgenfluoreszcens analízisnél elért P/B-k arányát az elektrongerjesztéses mikroanalízisnél kapott P/B-k-hez viszonyítva az 1. Táblázat mutatja.

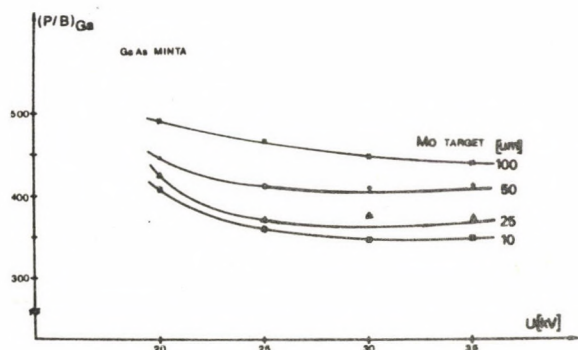




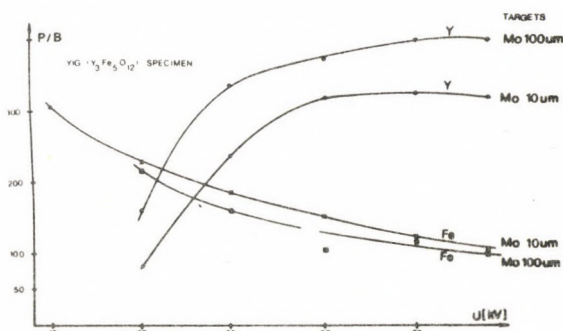
1. ábra. A röntgenfluoreszcens feltét vázlata



2. ábra. Elektron és röntgen-gerjesztés összehasonlítása (GaAs minta, Mo target 100 um, 35 kV)



3. ábra. GaK $\alpha$  P/B-je a gyorsító-feszültség és targetvastagság függvényében



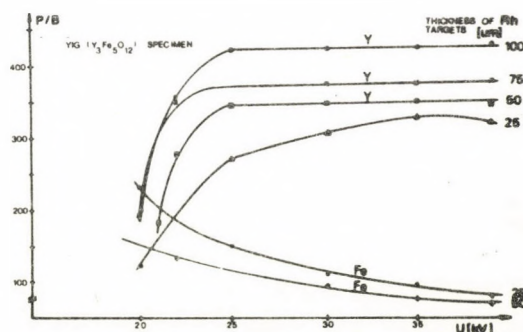
4. ábra. YIG minta ( $Y_3Fe_5O_{12}$ ) P/B-je Mo target alkalmazásakor

#### 1. Táblázat $(P/B)_{FL} / (P/B)_{EL}$

Fe	306,8/23	=	13,3
Ga	428,8/26,6	=	16,1
Y	429,2/12,5	=	34,3

#### Hivatkozások

- [1] L.M. Middleman, J.D. Geller, Scanning Electron Microscopy Szerk.: Om. Johari, (IITRI, Chicago, 1976) 1. kötet. 125. o.
- [2] B. Linneman, L. Reimer, Scanning, (1978) 109.



5. ábra. YIG minta P/B-je Rh target alkalmazásakor



# LISZTNEMŰEK VIZSGÁLATA RÖNTGENFLUORESZCENCIÁS NYOMELEM- ANALIZISSSEL

Török Sz., Szőkefalvi-Nagy Z.

MTA Központi Fizikai Kutató Intézete, 1525 Budapest, Pf.49.

Az izotópgerjesztésű energiadisziperzív röntgenfluoreszcenciás analízis technikailag egyszerű, körültekintő mintaelőkészítés esetén kielégítő pontosságú eljárás hamvasztott növényi minták nyomelemvizsgálatára. A mátrixhatások csökkentése érdekében vékony ( $2 \text{ mg/cm}^2$ ) mintákat vizsgáltunk, amely vastagság egy ésszerű kompromisszum a maximális érzékenység és a lehetőleg kis abszorpció között. Az analitikai eljárás hibája, standardok hozzáadása esetén, 6-8 %-ra csökkenthető.

## 1. Bevezetés

Mivel hazánkban a gabonafélék ásványianyag tartalmának minősítésére szinte kizárólag csupán az összhamu-százalékot szokás megadni, ezért célszerűnek tűnt egy olyan mikroanalitikai eljárás kifejlesztése, amelynek segítségével az egyébként is rendelkezésre álló liszthamuból egyszerűen és kielégítő pontossággal meghatározhatók a táplálkozásélettani szempontból fontos nyomelemek.

## 2. A mérőrendszer ismertetése

A mintában lévő elemek karakterisztikus sugárzását  $3,7 \times 10^9 \text{ Bq}$  aktivitású  $^{55}\text{Fe}$ , ill.  $3,7 \times 10^8 \text{ Bq}$  aktivitású  $^{109}\text{Cd}$  izotópokkal gerjesztettük és egy Canberra típusu, 3 mm vastag  $30 \text{ mm}^2$  felületű  $\text{Si(Li)}$  félvezető detektorral detektáltuk. A hozzátartozó analóg elektronika szintén Canberra típusu volt, az analóg jelek tárolása és konvertálása ICA 70 sokcsatornás analízátorban történt. A spektrumkiértékelést TPA-L mikroszámitógépen végeztük.

## 3. Mintaelőkészítés

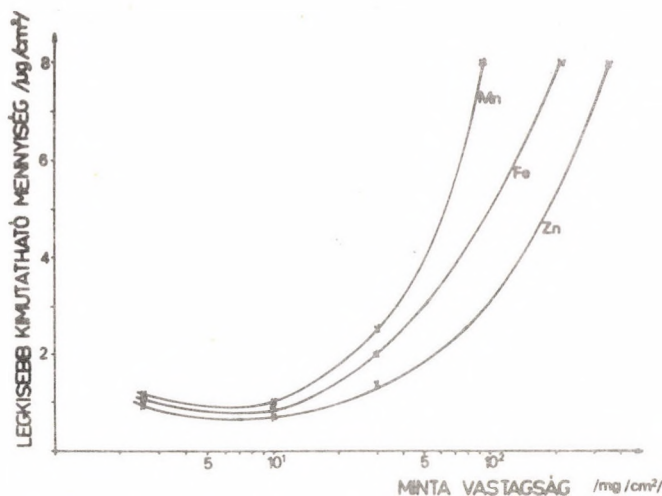
Lisztneműek esetén a nagy szervesanyag-tartalom (lisztben 99-99,5 %), ezáltal kis átlagrendszám a nagy rugalmatlan szórási hatáskeresztmetszet miatt hátrányosan befolyásolja az analízis körülményeit. A hűlőnőző hőmérsékletű száraz hamvasztások vizsgálatának eredményeként - kompromisszumos megoldásként - a  $700^\circ\text{C}$ -on történő izzítást tekintettük az alkalmas prekoncentrááló eljárásnak. Az égetett mintákat homogenizálás után 22 mm átmérőjű teflon bélésű mintatartóba szorított  $2,5 \mu\text{m}$  vastagságú Mylar fóliára helyeztük, majd megfelelő standardot tartalmazó oldatban felszuszpendáltuk.

## 4. Eredmények és értékelése

A rutinvizsgálatok szempontjából a mérési idő lehetséges



csökkentése lényeges szempont, ennek érdekében szükséges volt az optimális mintavastagság meghatározása (ld. 1. ábra).



1. ábra. Legkisebb kimutatható mennyiség növényi hamuban a mintavastagság függvényében (mérési idő 500 s)

Az ábrából kitűnik, hogy a legnagyobb érzékenység a  $10 \text{ mg/cm}^2$  mintavastagsághoz tartozik, amely vastagságnál azonban a karakterisztikus vonalak abszorpciója már számottevő. Táblázatok alapján meghatároztuk az abszorpciós korrekciós tényezőket [1], [2] és kiderült, hogy  $4 \text{ mg/cm}^2$ -nél vékonyabb mintavastagság esetén, ha Co-t használunk belső standardnak, Fe, Cu és Zn meghatározására a maximális szisztematikus hiba 7 %.

Ha a mintaelőkészítést kellő körültekintéssel végezzük, jól homogenizált minta esetén átlagosan  $2 \text{ mg/cm}^2$  hamut fel-szuszpendálva és beszárítva, elérhető, hogy a minta vastagság-beli inhomogenitása egy kettes faktornál kisebb legyen. A to-vábbiak során az átlagosan  $2 \text{ mg/cm}^2$  vastagságú minták nyome-lemtartalmát a mintában nem lévő elem hozzáadásával, un. belső standard módszerrel, ill. többszörös addíciós módszerrel hatá-roztuk meg.

A fenti analitikai eljárás pontosságának meghatározására megvizsgáltuk 12 párhuzamos minta nyomelemtartalmát mindkét módszerrel, és az eredmények a kétszeres szóráson belül mege-gyeztek.

A módszer alkalmazásaként meghatároztuk néhány hazánkban termő buzafajta nyomelemtartalmát.



Hazánkban termő búzafajták (*Tr. aestivum*) nyomelemtartalma  
 $\mu\text{g/g}$ -ban

Elem	Martonvásári	Jubilejnaja	Novasádka	GK Tiszatáj	Libelulla
Mn	30 $\pm$ 3,5	42 $\pm$ 4	51 $\pm$ 5	38 $\pm$ 3	34 $\pm$ 3
Fe	88 $\pm$ 6	74 $\pm$ 5	106 $\pm$ 7	117 $\pm$ 8	92 $\pm$ 6
Cu	14 $\pm$ 2	11 $\pm$ 2	19 $\pm$ 2	15 $\pm$ 3	16 $\pm$ 2
Zn	63 $\pm$ 5	38 $\pm$ 3	98 $\pm$ 7	72 $\pm$ 6	42 $\pm$ 3
Rb	6 $\pm$ 0,5	7 $\pm$ 1	8,5 $\pm$ 0,5	5,5 $\pm$ 0,5	4 $\pm$ 0,5

Hivatkozás

- [1] W.H. McMaster, N. Delgrande, J.H. Mallett, J.H. Hubell,  
 Compilation of X-ray Cross-Sections, Report UCRL-50174;  
 Lawrence Radiation Laboratory, California University;  
 Livermore, USA, 1969.
- [2] P. Van Dyck, A. Markowicz, R. Van Grieken, X-Ray  
 Spectrom. 9 (1980) 70



## IZOTÓPGERJESZTÉSES RTG FLUORESZCENCIA ANALIZÁTOR SZÁMÍTÓGÉPES ADATKIÉRTÉKELÉSEL

Dr. Nagy Lajos György, Dr. Hegedüs Dezső, Gresits István

BME Alkalmazott Kémia Tanszék

A Budapesti Műszaki Egyetem Alkalmazott Kémia Tanszék Radiokémia Csoportjában már több éve végzünk rtg. fluoreszcenciás spektrometria segítségével elem-analitikai vizsgálatokat. Ilyen mérés-sorozatok eredményéről már több közleményben beszámoltunk / 1,2/. A jelen előadás tárgya a tanszéken kialakított mérőrendszer ismertetése. Az izotópperjesztéses rtg, fluoreszcenciás mérőlánc a debreceni MTA Atommag Kutató Intézetében készült 1978-ban. Központi egysége a hűtött Si/Li/ típusu félvezető detektor, melynek felbontó képessége a Fe-55 izotóp 5,9 KeV-es vonalának csucs félértékszélességénél 220 eV, 1500 cps detektor terhelés mellett. A gerjesztő forrásként rendelkezésre álló radioizotóp készlet - Fe-55, I-125, Am-241 és Co-57 - az alumíniumtól kezdődően a teljes periodusos rendszer vizsgálatát lehetővé teszi. A primer források gyűrű alakú geometriai kialakítása intenzív gerjesztést biztosít. A detektor jelei egy ellenállás stabilizált töltésérzékeny előerősítőn át, Gauss típusu jelformálás után sokcsatornás analizátorra jutnak.

A berendezéssel folyadék és szilárd halmazállapotú anyagok elemzése egyaránt lehetséges. A szilárd por alakú mintákat tablettázzuk. Mivel a pasztilla mérete befolyásolja a jel/zaj viszonyt, a kimutathatósági alsó határokat, ezért a prés szerszám kialakítása Kis-Varga által ismertetett elvek /3/ figyelembevételével történt. A készülék gerjesztő egységéhez kialakítottunk egy vákum feltétet a minták kalciumnál kisebb rendszámú komponensének meghatározására. Vizsgálataink szerint a vákum kamrában a mérési körülményekhez elegendő 200 Pa nyomás 20-30 mp alatt érhető el, de néhány perces szivattással a nyomás 20 Pa alá csökken. A gerjesztő forrás-minta-detektor térrészből a levegő eltávolításával kiküszöbölhető a Fe-55 izotóppal ideálisan gerjeszthető és a levegőben 0,938 tf%-ban előforduló argon zavaró csúcsa.

A mérési adatgyűjtést 2 db KFKI gyártmányú ICA-70 típusú 4096 csatornás analizátor végzi. A sokcsatornás amplitúdó analizátorok önálló periféria egységekkel is rendelkeznek, így a felvett rtg. spektrum a készülékbe épített display-n megjeleníthető, ezen kívül kinyomtatható, X-Y íróval és/vagy lyukszalagon rögzíthető. Ezen utóbbi változat lehetőséget biztosít a spektrum feldolgozására az egyetem számítógép központjában. Ez az "off-line" kapcsolat alkalmas több analízis gyors számítógépes kiértékelésére.

A rtg. fluoreszcenciás mérőberendezés "on-line" kapcsolható két önálló mini computer rendszerhez. A mérőrendszer összeállítása az 1. ábrán látható

Az adatkiértékelést két rendszerrel végezhetjük:

1. Sokcsatornás analizátorról a mérési ciklus végén összegyűjtött rtg. spektrum adatait egy saját készítésű interface-n keresztül a HP 9825A asztali minicomputer memóriájába vihető.



A HP 9825A miniszámítógép 24kbyte operatív memóriával rendelkezik, háttértárnak mágnesszállagos kazettákat használ, egy kazetta kapacitása 280 kbyte. A gép "Hewlett Packard Language" nyelven programozható. A központi egység műveleti ciklusideje kb. 1  $\mu$ s. A számítógép felépítése a "Live Keyboard" üzemmód segítségével lehetővé teszi a futó programokba való beavatkozást azok megváltoztatása nélkül, valamint módot ad a készüléknek kalkulátorként való használatára, azaz egyes pl. aritmetikai műveletek elvégzésére valamely program futása közben is.

Az átolvasott adatokból a gép automatikusan kijelöli az egyes spektrumcsucskok határait, maximumát. Majd a csucs kis és nagy energiájú határán a háttér intenzitás figyelembevételével kiszámítja a teljes energia csucsterületet /TECS/ az ún. trapéz módszerrel /4/. Az előre meghatározható energia kalibrációs adatok segítségével a spektrumcsucshoz energia adatokat rendel /minőségi kiértékelés alapja/, a mérési idő figyelembevételével intenzitás adatot számol, a gerjesztő izotóp bomlási paramétereinek ismeretében az intenzitás értékeket szükség esetén korrigálni képes /mennyiségi értékelés alapja/.

A HP 9825A minicomputer nukleáris méréstechnikai alkalmazásáról Zagvyai és munkatársai /5/ számoltak be.

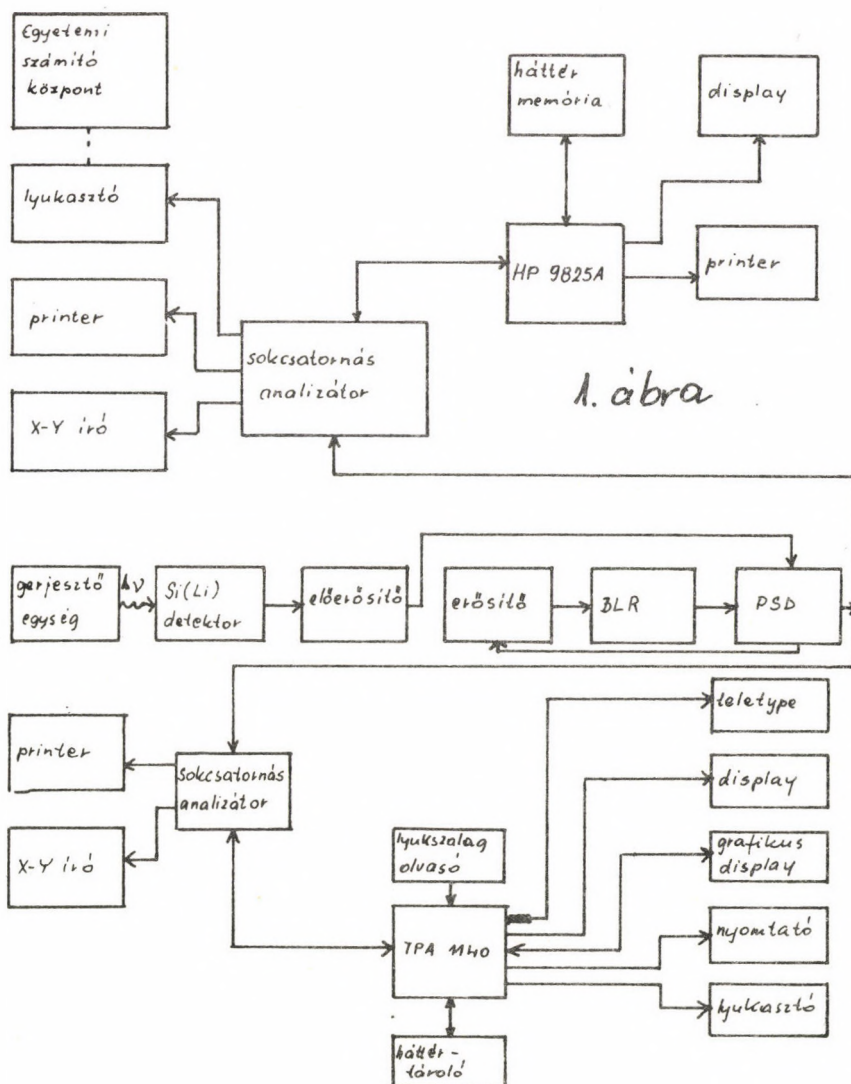
2. Spektrum feldolgozás a TPA 1140 minicomputer segítségével./A számítógép a KFKI-ban készült, a hozzá kapcsolt perifériák, periféria egységek más gyártó cégtől származnak: ORION, VIDEOTON, FACIT stb./

Két lehetőség van, az első: automatikus spektrumkiértékelés. A második: az interaktív spektrumkiértékelés, a közvetlen spektrumkiértékelés az operátor aktív közreműködésével a grafikus display segítségével történik. A grafikus display-re a sokcsatornás analizátorban felvett spektrum tetszőleges részlete kivetithető. A csucshatárokat és a csucsmaximumokat az operátor jelöli ki. A gép ezen információk birtokában végzi el a számításokat. Az interaktív üzemmód választása különösen akkor előnyös, ha a relative magas háttér alapvonalból kinövő spektrum csucskok kicsik /pl. nyomelem analízisnél/.

A számítógépes kiértékelési módok tehát az elemzés, a rtg. fluoreszcencia analízis részei. A programok bemenő adatai a mérőrendszerként működtetett sokcsatornás analizátorokból érkező csatornatartalmak, a kimenő végső információ pedig a mintában található elemek és ezek mennyisége.

A XRF analitika jellegéből fakad, hogy a közvetlen mérési adatokból csak a mátrix tulajdonságainak figyelembevételével lehet quantitativ eredményeket kiszámítani, ezért minden egyes mátrix típusra /pl. vér, szövet, kenőolaj stb./ külön-külön kell mennyiségi kiértékelő modellt kidolgozni.





- /1/ dr. Hegedüs Dezső és munkatársai: II. Magkémiai Szimpó-  
zium, Előadások kivonatai 70.o. /1980/
- /2/ dr. Hegedüs Dezső és munkatársai: II. Magkémiai Szimpó-  
zium, Előadások kivonatai 74.o. /1980/
- /3/ Kis-Varga Miklós: Doktori értekezés 84.o. /1975/
- /4/ Coveill A.F.: Anal. Chem. 31. 1785. /1959/
- /5/ Zagyvai Péter és munkatársai: Magyar Kémiai Folyóirat  
519. 11. /1979/



**AZ MTA 1527-2000 TÍPUSU IPARI GYORSELEMZŐ AUTOMATA ALKALMAZÁSA AZ ÁSVÁNYI NYERSANYAGOK ÉS A SZILIKÁTIPARI TERMÉKEK VIZSGÁLATÁRA.**

**Horváth Helga - Renner János - Siklós Albert**

Magyar Állami Eötvös Loránd Geofizikai Intézet  
1145. Budapest, Columbus u. 17-23.

Az ásványi nyersanyagok kutatásában, valamint az ipari félkész és késztermékek minősítésében a nukleáris mérések egyre elterjedtebbek. Míg a hagyományos nedveskémiai elemzés idő és munkaigényes, szubjektív hibával terhelt, addig a nukleáris mérések gyors, roncsolásmentes analízist biztosítanak.

Feladatul tűztük ki olyan nukleáris mérési elven alapuló berendezés létrehozását, mely speciális ipari célfeladatok elvégzésére alkalmas. Segítségével:

- biztosítani kell a gyors elemzés lehetőségét az ipari igényeket kielégítő pontosság megtartása mellett,
- lehetővé kell tenni a mérési eredmények gyors, számítógépes kiértékelését, biztosítani kell a termelésirányító központtal a kétirányú információ közlés lehetőségét.

Ilymódon megvalósítható a termelésirányításba történő operatív beavatkozás.

Az általunk kifejlesztett MTA 1527-2000 típusú IPARI GYORSELEMZŐ AUTOMATA alkalmas a fenti általános feladat megvalósítására. A műszer kisméretű, könnyen telepíthető, úgy laboratóriumi körülmények között, mint gépkocsiba, hajóra szerelve, vagy terepen - a bányák vágatába telepítve is - alkalmas feladatának ellátására.

Elsősorban ásványi nyersanyagok és a belőle készített termékek főkomponenseinek vizsgálatára alkalmas. Leggyakoribb célfeladat az  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$  és  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  kvantitatív meghatározása. A vizsgálandó komponensek száma azonban az igényeknek megfelelően bővíthető, illetve szűkíthető.

A berendezés a szilikátiparon kívül - melyet később részletesen ismertetünk - számos más iparágban sikerrel alkalmazható. Első példányai a bauxitok  $\text{Al}_2\text{O}_3$  és  $\text{SiO}_2$  tartalmának meghatározására készültek, később a bauxitipar területén belül a timföldek és a vörösiszapok analizálásával a timföldgyártás folyamatszabályozásának alapműszere lett.

Tevékenységünket kiterjesztettük szén, illetve hamukomponensek, pernyék és mullitok vizsgálatára is.

Folyamatban van a komplex rendszer bauxitiparági szabványosítása. Számos példányuk található a hazai és a külföldi timföldgyárakban és bauxitbányákban.

Az analizátor egyesíti magában a zárt neutronforrással végzett neutronaktivációs analízis /NAA/ és az izotópperjesztésű röntgenfluoreszcens analízis /XRF/ mérési módszerét. Az



előbbi segítségével az  $\text{Al}_2\text{O}_3$  és a  $\text{SiO}_2$ , az utóbbival pedig a  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , a  $\text{CaO}$  és további elemzendő komponensek értéke határozható meg.

Az NAA vizsgálatoknál a minták besugárzásához tipikusan néhány száz  $10^7$  n/sec hozamú, gyűrűalakú Am-Be neutronforrást használunk. A viszonylagosan kicsi neutronaktivitás miatt elsősorban azok a komponensek aktiválódnak, amelyek nagy relatív gyakorisággal és nagy befogási hatáskeresztmetszettel rendelkeznek. Így a mintákban az  $\text{Al}_2\text{O}_3$  és a  $\text{SiO}_2$  aktiválódik számottevően. A lejátszódó magfolyamatok érdekessége az, hogy a  $\text{SiO}_2$  aktiválásakor a gyors neutronok hatására végbemenő neutron-proton reakció ugyanannak az Al-28 izotópnak a keletkezésére vezet, mint az  $\text{Al}_2\text{O}_3$  aktiválásakor termikus neutronok hatására lejátszódó neutron-gamma reakció. Ily módon a keletkezett radioizotóp sugárzásának detektálásával az Al és a Si nem választható szét.

A két komponens szétválasztását tehát csak a besugárzási oldalon, neutron energia szelekcióval valósíthatjuk meg. Cadmium szűrővel leárnyékoltt aktiváló csatorna alkalmazásával nagy mértékben kizárhatjuk a termikus neutronokat. Ezzel biztosíthatjuk, hogy a neutron-gamma magfolyamatok háttérbe szoruljanak és a neutron-proton reakciók uralkodóvá váljanak.

Ha azonban a neutronforrást hidrogénben gazdag anyaggal vesszük körül, a neutronok energiáját termikus szintre csökkenthetjük. Ebben az esetben a neutron-gamma magfolyamatok lépnek előtérbe, míg a neutron-proton reakciókkal csak kis mértékben kell számolni.

Mivel a neutronenergia szelekció technikai lehetőségei korlátozottak, így az interferencia megszüntetése sem tökéletes. A kettős aktiválás a két neutronterben, és a keletkezett aktivitás elkülönített mérése lehetőséget nyújt a két elem koncentrációjának egyidejű meghatározására. A mért eredményeket egy homogén, lineáris egyenletrendszer – legkisebb négyzetek módszerével történő – megoldásával értelmezzük.

Mivel relatív méréseket végzünk, a rendszer hitelesítéséhez ismert  $\text{Al}_2\text{O}_3$  és  $\text{SiO}_2$  tartalmú etalonsorozatot használunk.

A műszerállandók meghatározása után a berendezésben lévő aritmetikai egység az ismeretlen minta koncentráció értékét kiszámítja és automatikusan megjeleníti a nyomtatón. Figyelembe véve a technikai körülményeket, és a keletkezett radioizotóp felezési idejét /2,3 perc/, az aktiválási és a mérési időt is kb. 3 percre választottuk, ami egyben a teljes rendszer ciklusideje is.

A mérőműszerben a kialakítástól függően lehetőség van arra, hogy egy adott minta többszöri mérésének átlagát is megkapjuk. Az átlagolt mérési eredmény a mintavételtől számított 15-20 percen belül rendelkezésre áll, mely adat a diszpécser központba juttatva gyári folyamatok termelésirányítására használható fel.



Az MTA 1527-2000 típusú IPARI GYORSELEMZŐ AUTOMATA röntgenfluoreszcens egysége alapkiépítésben a  $\text{CaO}$  és a  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  meghatározására alkalmas, - mivel az ipari feladatok leggyakrabban ezt kívánják meg - de egyes esetekben pl. a  $\text{TiO}_2$ , vagy a  $\text{ZrO}_2$  meghatározása is lényeges lehet.

A  $\text{CaO}$  meghatározásához rendszerint 100 mCi /3,7 GBq/ aktivitású  $\text{Fe-55}$  sugárforrást, míg a  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  meghatározásához 30 mCi /1,1 GBq/ aktivitású  $\text{Pu-238}$ -at alkalmazunk. A karakterisztikus röntgensugárzás detektálásához a feladattól függően különböző típusú számlálósöveket használunk. Amennyiben a cél csak egyszerű intenzitás mérés, akkor mechanikus szűrőkkel ellátott, végablakos GM csövek is eredményesen alkalmazhatók.

Összetettebb spektrumok vizsgálata esetén ipari célokra gáz-töltésű proporcionális csövek javasolhatók.

A berendezés röntgenfluoreszcens egysége egy kéttárcsás, forgó, automata mintaváltót tartalmaz, ahol 5, vagy 10 pár minta helyezhető el a mylar filmmel lefedett mintatartókban. A mintapárok egyik tagja a  $\text{CaO}$ , másik a  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  meghatározó helyre kerül.

Az XRF mérőblokk automatikusan, időkiosztásban, valamint a mérési eredmény megjelenítésében teljesen szinkron üzemel az NAA egységgel. A hitelesítés itt is válogatott etalonmintákkal történik. A mérőrendszer mérési paramétereinek megválasztása után a berendezés automatikusan kijelzi a választott komponensek koncentráció értékeit.

Ilyen berendezés 1 éve üzemel a Cement- és Mészművek Hejőcsabai Gyárában. A cementipar egyik fontos alapanyagának, az agyagnak a folyamatos vizsgálatát végzi.

Az 1. táblázat a komponensek mérési tartományát, valamint a műszeres analízis átlagos hibáját mutatja be.

Komponens	Mérési tartomány	Átlaghiba absz. %-ban
$\text{Al}_2\text{O}_3$	10,92 - 23,53 %	0,15
$\text{SiO}_2$	51,77 - 74,33 %	0,43
$\text{CaO}$	0,61 - 5,65 %	0,08
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	3,51 - 7,03 %	0,21

1. táblázat

#### Hejőcsabai agyagok vizsgálati eredményei.

A mérési eredmények alapján megállapítható, hogy az ipari elemanalitikai igények teljesíthetők, az agyagok roncsolásmentes minősítése megvalósítható.

Az üzemeltetés kedvező tapasztalatai és a cement gyárak megkeresései alapján Laboratóriumunkban fejlesztési munkák folynak az egyéb cementipari alapanyagok és termékek vizsgálatával kapcsolatosan.

Az agyag mellett a cementgyártás másik fontos alapanyaga a mészkő. A Dunai Cement Művek által felhasznált mészkő főkomponenseinek vizsgálati tapasztalatai kedvezőek, amint azt a 2. táblázat mutatja.



Komponens	Mérési tartomány	Átlaghiba absz. %-ban
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0,90 - 5,01 %	0,32
$\text{SiO}_2$	0,76 - 13,10 %	0,30
$\text{CaO}$	43,46 - 55,55 %	0,32
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,10 - 1,54 %	0,05

2. táblázat

## Váci mészkövek vizsgálati eredményei.

A két alapanyagon kívül a cementgyártás folyamatában keletkező nyersliszt és klinker analiziséhez is alapozó jellegű vizsgálatokat folytattunk. A gyártási technológiai folyamat közbeni fázisában elvégzett gyors analizisek segítségével lehetővé válik az azonnali operatív beavatkozás a gyártás folyamatába, így a gyártási ciklus hatásfoka növelhető és a végtermék minősége javítható.

A Tatabányai Cement Művek által gyártott nyersliszt, valamint klinker vizsgálatok a következő eredményre vezettek:

Komponens	Mérési tartomány	Átlaghiba absz. %-ban
$\text{Al}_2\text{O}_3$	2,0 - 5,0 %	0,16
$\text{SiO}_2$	7,0 - 23,5 %	0,44
$\text{CaO}$	35,0 - 47,5 %	0,20
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,9 - 2,5 %	0,06

3. táblázat

## Tatabányai nyerslisztek vizsgálati eredményei.

Hasonló mérési eredményeket kaptunk a klinker vizsgálatával kapcsolatban is.

Összefoglalva megállapíthatjuk, hogy a mérőrendszer nagy előnye, hogy a berendezések a cementgyárakban a technológiai folyamatok adott beszabályozási pontjainak közvetlen közelébe telepíthetők. A Laboratóriumunkban további fejlesztés folyik a berendezés információinak egy adatátviteli rendszeren keresztül diszpécser központba való juttatásával kapcsolatban. A vizsgálati eredmények kapcsán hozott operatív döntések segítségével a cementgyártás folyamatának irányítása ilymódon megoldható.



AZ ARL 72000 S RÖNTGENFLUORESZCENZS SPEKTROMÉTER  
KÖHÁSZATI ALKALMAZÁSÁNAK ANALITIKAI PROBLÉMÁI

Lányi László

LKM. Vegyészeti Osztály 3540. Miskolc,

Herczeg Ferenc u.2.

Ebben a cikkben a nyersvas, acél és salak programok kidolgozásakor tapasztalt zavaró hatásokról számolok be. A fémekeket közvetlenül, a salakokat préselt mintából vizsgáljuk, kötőanyagként 25 % borsavat használunk. Ugyanazon próbák ismételt felvétele esetén az eredmények reprodukálhatósága jó. Viszont igen jelentős a matrix hatás. Ennek figyelembevétele nélkül megbízható elemzés nem végezhető.

A minták kémiai összetételének hatása

Vonalinterferencia: jellemző rá, hogy egy-egy mért vonalat kis számu, általában csak egy vonal zavar jelentősebb mértékben. Hatása jól kiküszöbölhető, amennyiben sikerül meghatározni az interferencia mértékét. Jellemző példa az Mo zavaró hatása a S-re és a P-re. Mo-val erősen ötvözött mintákban a zavaró hatás egy nagyságrenddel is nagyobb, mint a mérendő jel. Közepes rendszámú elemeknél általában az eggyel alacsonyabb rendszámú elem zavaró hatásával kell számolni. Pl. Ti - V, V - Cr, ezek általában nem túl erősek esetenként elhanyagolhatók.

A tömeg abszorpció hatására jellemző, hogy elvileg minden elem zavar minden elemet, de gyakorlati okok miatt csak erősen korlátozott számu zavaró hatást veszek figyelembe. Nem korrigálok olyan elemekre, melyeknek koncentrációja csak kis mértékben változik, illetve amelyeknek korrekciós együtthatója túl alacsony lenne. A tömegabszorpció hatásával párhuzamosan fellép az ún. enhancement effektus.

Itt hasonlóan a vonalinterferenciához, csak kis számu kölcsönhatással kell számolni. Az enhancement effektus hatását tekintve nem választható el élesen a tömeg abszorpció hatástól. Így ezen zavaró hatásokat egy közös ún. multiplikatív korrekcióval küszöbölnöm ki. Egyes esetekben teljesen el lehet tekinteni a multiplikatív korrekciótól, pl. a nyersvas programban egyáltalán nem alkalmaztam, de erősen ötvözött acéloknál is egyes elemek pl. Ni, jól kiértékelhetők multiplikatív korrekciók nélkül is.

Más elemeknél pl. Cr, V, Fe, ezen hatások igen erősek.

Egy példa erre: egy R1-es acélnál / 19,2 % W, 4,5 % Cr, 9,5 % Co / a multiplikatív korrekció V esetén 1,52, Cr-nál 1,42. Hasonló jelenség fellép a salakoknál is.

A multiplikatív korrekciós tényezőket a tömegabszorpció együtthatók alapján számolom, majd ezek értékeit gyakorlati tapasztalatok alapján módosítom.

A kalibrációs görbék számítását a következő módon végzem.

A mérésnél kapott intenzitásokat a feltételezett korrekciók alapján módosítom, ezen értékekből meghatározom a



görbét, ill. az egyes pontok attól való eltérését. Amennyiben az eredmény nem kielégítő, a kapott eltérések alapján módosítom a korrekciókat és újra elvégzem az előbbi eljárást.

#### Az anyagszerkezet, szemcsenagyság hatásai

Érdekes tapasztalat, hogy vas ill. acél próbák esetében az anyagszerkezeti hatások nem túl jelentősek. Pl. nem találtam számottevő különbséget az azonos adagból vett grafitkiválásos és grafit mentes öntött vas próbák közt. Ezzel szemben préselt salak minták esetében a szemcsenagyság igen jelentősen befolyásolja az eredményeket. Szélsőséges esetekben az összintenzitás csökkenés meghaladja a 30 %-ot. A szemcsenagyság növekedésével a következőket tapasztaltam.

- 1./ Jelentősen csökken az intenzitás
- 2./ Könnyű elemeknél ez a csökkenés jelentősebb
- 3./ A Ca és Si vonalak intenzitásának aránya a Ca javára eltolódik

Az első két hatást véleményem szerint az okozza, hogy a minta felületi rétegében a kötőanyagként használt borsav feldúsul, s az "leárnyékolja" a minta belsejét. Ennek a felületi rétegnek a vastagsága arányos a szemcsenagysággal. A harmadik hatás nem magyarázható a fentiekkel mivel egyrészt ez a hatás jelentősebb, mint a rendszámok alapján várható volna, másrészt jelentős mértékben függ a minták kémiai összetételétől. Feltételezem, hogy itt döntő szerepet játszanak az őrlésnél fellépő jelenségek. A szemcsenagyság zavaró hatása jó részt kiküszöbölhető 100 % korrekció segítségével, de természetesen figyelemmel kell lennünk arra a tényre is, hogy az intenzitások nem egyformán csökkennek a szemcsenagyság változásával. pl. kohósalakoknál ahol a  $\text{CaO/SiO}_2$  arány közelítőleg 1, az összintenzitás 10 %-os csökkenéséhez, a Ca/Si intenzitás arány kb. 4 %-os növekedése tartozik.

Figyelmet érdemel még az a kérdés, hogy a zavaró matrix hatások hogyan küszöbölhetők ki túlzott mérvű korrekció számítások nélkül. Ennek egyik legtermészetesebb módja az, hogy egy programban csak hasonló összetételű mintákat elemzünk. A multiplikatív jellegű zavaró hatások jelentősen csökkenthetők a vizsgálandó anyag higitásával. pl. préselt minták esetében az adalék anyag mennyiségének növelésével. Anyagszerkezeti hatások jól csökkenthetők a minták feltárásával, ill. átolvasztásával.



AZ ARL 72000 RÖNTGENFLUORESZCENZS ÉS A 34000-B OPTIKAI EMISSZIÓS  
SPEKTROMÉTER ANALITIKAI TELJESÍTŐKÉPESSÉGÉNEK ÖSSZEHASONLÍTÓ  
VIZSGÁLATA.

Dr. Paksy László, Nádkuti Tivadar, Lányi László

Lenin Kohászati Művek Miskolc. Hercegh Ferenc u.2. 3540.

1. A Kombinált Acélmű elemzési rendszere.

A minőségi acélgyártás követelményeit a gyakorlat igazolja, hogy a nagy termelő egységek: Nagyolvasztó, nyersvaskeverő, kántelenítő, ASEA üstmetallurgiai egység, tuskó és folyamatos ontómű egymással szoros kapcsolatban állnak, termékeik egymás munkáját, gyártmányaik minőségét jó, vagy rossz irányba befolyásolják. Pl. a Konverter üzem acélgyártás alapfeltétele, hogy a kohóktól érkező nyersvas kémiai összetétele  $C = 3.80-4.00 \%$ ,  $Mn = 0.6-0.9 \%$ ,  $Si = 0.8-1.0 \%$ ,  $P = \max. 0.13 \%$ ,  $S = \max. 0.6 \%$  értékű ill. a nyersvas csapolási hőmérséklete  $1270^\circ C$  feletti legyen. Ezeket az elvárásokat a kohóüzem nem minden esetben tudja teljesíteni, ilyenkor a nyersvas felhasználására két lehetőség adódik.

Megfelelő csapolási hőmérséklet, de magas S tartalom esetén a kántelenítő egység beiktatásával - figyelembe véve a kántelenítő egység hatásfokát, a nyersvas konverterbe vihető. Alacsony csapolási hőmérséklet miatt azonban a nyersvasat meleg betétként más termelőegység mint pl. SM. acélmű használta fel. A jóminőségű nyersvas biztosítása egyenletes kohójáráttal érhető el, melyet részben a kohósalak kémiai összetételének ismeretében tudnak ellenőrizni és befolyásolni.

Konverter üzemben követelmény, hogy az adag megkezdése előtt 5 perccel ismerni kell az anyag kémiai összetételét, mely meghatározza a nyersvashulladék arány beállítását, a fúvatási időt, a fúvatáshoz szükséges  $O_2$  mennyiséget. A salak ismeretéből előre meghatározható a salak folyósítók  $CaF_2$  folyópát adagolásának mértéke.

A konverter acélt nem minden esetben késztermékként használják fel, hanem megfelelő finomító eljárásokat alkalmaznak. A vállalatunknál üzemelő ASEA-SKF üstmetallurgiai egység alkalmazásával az egyszerű konverter acélból a legkülönbözőbb jóminőségű acélok gyártására nyílik lehetőség. E területen üzemelő üstkemencékkel finoman szabályozható az ötvözés mértéke, kiváló hatásfokkal csökkenthető a acélok S és gáztartalma, indukciós keveréssel és argon öblítéssel elérhető az egyenletes kémiai összetétel.

A fentiekben felsorolt termelőegységek gyártásközi és végtermékeinek minősítését az LKM. KA. laboratórium gyors elemző műszereivel: LECO C-S,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $H_2$  meghatározók ARL. 34000 B tip. emissziós az ARL 72000 S<sup>2</sup> típusú röntgenfluoreszcenz spektrométerek alkalmazásával kémiai és egyéb módszerekkel végezzük.

A Kombinált Acélmű technológiai területén belüli termékáramlási folyamat utjai mellett kialakított kb. 15 mintavételi helyről 2 x 8 vonalas csőpostarendszereken érkeznek a labor területére a különböző vizsgálati minták: nyersvas, nyersvas salak, keverővas, kántelenített nyersvas, konverter acél gyártásból és végtermékből gázmintákkal együtt, konverter salak, ASEA acél és gázminták, ASEA salak stb.

A vizsgálati eredményeket most még váltottirányú hangosbemondón, valamint telefonon közöljük, de néhány hónap múlva a folyamatszabályzó Japán számítógép kihelyezett termináljairól olvashatják le a gyártóművek irányítói.



## 2. Az összehasonlítás szempontjai és módszere.

Fenti elemzési rendszerben meg kellett határozni, hogy az adott termelési feladatra melyik módszer /műszer/ a legmegielelőbb, s azt is, hogy szükség esetében milyen mértékben tudják egymás feladatát átvenni. Az összehasonlításra kerülő műszerek alkalmazta módszerek természetesen már eleve bizonyos elemzési területeket szabnak ki, s így korlátokat is. A jelenlegi helyzetben feltétlen jobbnak tartjuk nemvezető anyagok elemzésére a röntgenfluoreszcensz módszert; így most a gyengén és erősen ötvöztött acélok elemzése területén végezzük az összehasonlítást.

Ennek érdekében mindkét műszerrel, annak optimálisnak ítélt munkakörülményei mellett ugyanazon 2 gyengeötvöztetésű acél- 1 erősötvöztetésű acél és 1 szürkevas - öntvényt - mintát lo-lo párhuzamos felvétellel felvettük, s a kapott eredményeket és szórásokat összehasonlítottuk.

## 3. Az összehasonlítás eredményei.

Az összehasonlítás eredményeiből egy jellemző példát az 1. táblázatban találunk.

A táblázat adataiból:

- a. a %-os értékeket illetően megállapítható, hogy azok a 33.0907-1-3 szabványban megengedett mértékben térnek el az etalon hivatalosan megállapított értékétől: az RF módszernél a V eltérése arra vezethető vissza, hogy a készülék magasabb V tartalmakra, erősötvöztetésű acélokra hitelesített, azaz: ezért mátrix hatásról van szó. Minden valószínűség szerint erről van szó a Mo-nál is, valamint a Ti-nál..
- b. A szóráseredményeket F-teszttel összehasonlítva megállapítható, hogy az OES az alacsonyabb rendszámú és alacsonyabb /0.1 % alatti/ tartományban versenyképes/ vagy esetenként jobb /mint a RF /1.Si és Al/, egyébként a RF szignifikánsan jobb. Ezt a trendet a vizsgált próbákra a 2. táblázatban foglaltuk össze.

Ha valamennyi minta vizsgálati eredményét összegezzük, úgy összefoglalólag az alábbiakat állapíthatjuk meg:

1. Mind a megbízhatóság, mind a szórás terén mindkét készülék teljesíti a megkövetelt szintet; sőt szórás terén igen sok esetben olyan nagy a különbség, hogy indokoltnak látszik a szabvány szigorítása is, célszerűen folytonos függvénnyel /L.v, az 1. táblázatban/.
2. A szórás terén a RF az esetek többségében jobb, mint az OES, az OES az alacsonyabb rendszámú és alacsonyabb tartalmú ötvözőknél versenyképes, előnye viszont, hogy azzal C-t is meg lehet határozni.
3. Erős ötvöztetésű acélnál a 2 alatti különbség még jobban kifejezett.
4. Szürkevas esetében is jobb az RF, de az OES-nél a HEPS technika egy különleges változatával az RF-hez közelálló eredményeket lehet elérni.

Mindezek arra is mutatnak, hogy az OES jobban érzékeny a minta inhomogenitására, míg az RF ezt csak a %-os értékekben mutatja. A műszer kiválasztásánál erre is figyelemmel kell lenni- a feladatot figyelembe véve.



1. táblázat.

Mintaszám: A 6

Mintaszám: A 6					OES ARL 34000-B		RF- ARL 72000	
Elem	c %	v <sub>M</sub> %	MM%	v <sub>J</sub> %	c %	v%	c %	v %
C	0.94	4	0.05	1.0	0.967	2.52 <sub>1</sub>	-	-
Mn	0.06	10	0.01	4.0	0.049	1.32 <sub>1</sub>	0.086	0.74
Si	0.07	15	0.02	3.8	0.082	1.10 <sub>1</sub>	0.073	2.31
P	0.015	10	0.003	8.2	0.012	6.34	0.0153	2.61
Cr	0.045	10	0.005	4.71	0.056	2.36 1	0.027	1.55
Ni	0.37	3	0.03	1.6	0.37	0.35 1	0.35	0.32
Cu	0.35	3	0.01	1.6	0.37	1.18	0.32	0.31
Mo	0.37	3	0.03	1.6	0.37	1.83	0.44	0.28
Ti	0.37	5	0.03	1.6	0.36	4.08	0.42	0.29
V	0.46	6	0.04	1.3	0.46	1.09 <sub>1</sub>	0.56 <sup>+</sup>	0.13
Al	0.013	10	-	8.8	0.022	1.80 <sub>1</sub>	0.032	7.43 <sup>2</sup>

 $v_M$ : MSZ-05 33.0907 /1-3 szerint megengedett tűrés, relatív %-ban. $v_J$ : Javasolt megismételhetőségi hiba az  $y = -0.5 \times$  folytonos függvény szerint  
 $/y = \log c \text{ rel.}\% ; x = \log c / ; v_J = n \log y$ 

+: Mátix hatás

1: A követelthez képest lényegesen jobb teljesítés az OES-nél

2: Az Al-t kivéve minden elemnél lényegesen jobb teljesítés a követeltnél az RF elemzés esetében.

3: Az MSZ követelményekhez képest rosszabb teljesítés

 $v_{MM}$ : A 33.097/1-3 szabvány szerint megengedett eltérés a valóságos értéktől.

2. táblázat.

Az OES és RF módszerekkel kapott szóráseredmények statisztikus összehasonlítása.

/F-teszt; 95 %-os szignifikancia szint; N = 10/										
ELEM %	Al	Si	P	Ti	V	Cr	Mn	Ni	Cu	Mo
1. Jobb az OES	0.013									
2. OES = RF	0.21	0.07	0.011				0.06	0.14	0.13	
3. Jobb az RF		0.32	0.015	0.12	0.24		0.15	0.37	0.31	0.37
				0.37	0.46	0.045				0.46
						10.7		10.9		



## AZ ALUMINIUMIPARI RÖNTGENELEMZÉSEK TAPASZTALATAI

VITÉZ JÁNOS

Ajkai Timföldgyár és Alumíniumkohó Ajka, Pf. 124.  
8400.

Az alumínium előállításánál és elsődleges feldolgozásánál a legfontosabb szilárd anyagok a bauxit, vörösiszap, timföld és maga az alumínium.

Ezen anyagok kémiai összetételének és szennyezőinek meghatározására a klasszikus kémiai módszereken túlmenően rendelkezésre áll az emissziós és röntgenfluoreszcens színképelemzés is. Mindkét módszernél elsősorban az automatikus berendezések, a spektrométerek azok, amelyekkel gazdaságosan végezhetők a nagy sorozatú elemzések.

Az emissziós spektrometriát az alumíniumiparban már hosszabb ideje, míg a röntgenspektrometriát csak néhány éve használják.

A készülékek beszerzési költsége magas, így lényeges követelmény a módszer ismerete annak eldöntésében, hogy a technológia követelményeit kielégíti-e vagy sem.

Feladatuk tűztük ki ezért elsősorban a röntgenspektrométer mérési eredményeinek vizsgálatát.

A matematikai - statisztika segítségével olyan módszert dolgoztunk ki /1/, amelynek segítségével lehetővé vált

- a mintavételre - előkészítésre jellemző standard szórási értékének elválasztása a mérés standard szórásától,
- a standard szórási koncentráció függésének meghatározása
- irodalmi adatok és kísérleti eredmények megítélése.

A mintavétel, mintaelőkészítés standard szórásának vizsgálatáról, az egyes anyagok mintáiról /2/ megállapítható, hogy

- az alumínium korongminta réteghomogenitása megfelelő, a korongok egymás közötti homogenitása a röntgentechnika kihasználásához tovább javítandó,
- a bauxitból és vörösiszaptól készített párhuzamos "gyöngy" minták homogenitásának növelése feltétlen szükséges,
- a párhuzamos timföld pasztillák homogenitása jó.



A mérés standard szórási adataiból megállapítható, hogy

- az egyes elemekre és adott mátrixra kiszámolt standardszórás összefüggések előnyösen és jól használhatók a mérési eredmények figyelésére, azaz az ARL 72000 típusú készülék analitikai programjában a "Reproduzierbarkeit /Tolarenzkontrolle T0" programrészhez,
- az egyes elemek standardszórás összefüggéseivel megítélhetők a klasszikus kémiai és spektrométeres módszerek adatainak különbözősége, az irodalom adatai.

A mérési sorozat teljes szórásának vizsgálatából megállapítható:

- a technológia számára ezen adatok segítségével adható meg az elemzési módszer megbízhatósága és így a bevezetendő folyamatirányításnál jelentős szerephez juthatnak a szórás egyenletek,
- egyértelműen bebizonyosodott az emissziós és röntgenfluoreszcens elemzés összehasonlításából, hogy az rtg-módszer jobb mérési standardszórása csak abban az esetben használható ki, ha a mintavétel, előkészítés javításával annak szórása is csökken.

A gyakorlati munkavégzés során tapasztaltak a következőkben összegezhetők:

- az ARL 72000 típusú röntgenfluoreszcens spektrométerrel a főalkotók meghatározása mellett a mellékalkotók és szennyezők meghatározása egyaránt elvégezhető a timföldipari mintákon, megfelelő pontossággal,
- a készülék megfelelő beállításánál a legnagyobb és leggondosabb munkát a megfelelő etalonok kiválasztása igényli és ez egyben - az alumínium minták kivételével - a legtöbb problémát is okozza,
- a készülék napi beállításánál és ellenőrzésénél feltétlen figyelembe kell venni a mintaelőkészítő berendezések természetes elhasználódását, különös tekintettel a gyöngyöntésre.

1. Vitéz J.:

XXIII. MSzV előadásai Gödöllő, 1980. 249 old.

2. Vitéz J. - Árkovits E-né:

XXIV. MSzV. előadásai Miskolc, 1981. 223 old.



RTG-FLUORESZCENS ANALITIKAI MÉRÉSEK TAPASZTALATAI  
AZ AUTOMATIKUS VEZÉRLÉSŰ CEMENTGYÁRBAN

Demény Péter

CEMÜ Bélapátfalvi Gyára

3346 Bélapátfalva

A cement az ember által legnagyobb mennyiségben felhasznált, legfontosabb építési kötőanyag. A megnövekedett mennyiségi és minőségi igények kielégítése, a növekvő energia árak az iparágat arra kényszerítik, hogy egyre nagyobb méretű termelési egységekben, korszerű technológia alkalmazása mellett folyjon a cement előállítása.

Az analizálandó elemek a Fe, Ca, Si, Al, valamint az anyagoktól függően, időnként a S, K, Mg és Ti. A nyersanyagok, a klinker és a cement kémiai összetételét az ún. modulusok, azaz oxid-arányok formájában szoktuk megadni. A legfontosabbak a következők: szilikátmodulus, alumínátmodulus, LSF és telítési tényező. Ha folyamatirányításra akarjuk felhasználni az összetétel adatait, az analízisnek gyorsnak és pontosnak kell lenni. Amióta ezeket a feltételeket kell kielégíteni, a rtg-fluoreszcens elemzés a cementipar ideális elemzési módszere.

A laboratóriumi méréseket egy DIANO gyártmányú XRD-8200 típusú egycsatornás, számítógéppel vezérelt vákuumspektrométerrel végeztük. A számítógép rendszerprogramja empirikus intenzitáskorrekciós számításokat tartalmaz. A számítások módszere többszörös lineáris regresszió.

A folyamatirányító rendszerben négycsatornás, állandó héliumöblítéses XEG-mérőfejből /DIANO gyártmány/, DIMEX mérő és vezérlő elektronikából, mintavevő és mintaelőkészítő rendszerből és az ellátó egységekből álló mérési komplexum van.

A mintaelőkészítésnek két fajtáját alkalmaztuk. A nyersliszt minták esetén HSM-100 lengőmalommal a finomőrleést /i-propilalkohol adagolás mellett 8 perc/, a tablet-



tázást pedig HTP-40 egyoszlopos tablettaprésszel /40 sec préselési idő, 981 MPa nyomáson/ végeztük. Mindkét berendezés HERZOG gyártmány. Az agyag és a klinker-cement minták esetén a borátpasztillákat egy HERMANN-MORITZ gyártmányu FZ-01 típusu automata, indukciós fűtésű berendezéssel készítettük. Az olvasztásos mintaelőkészítésnél Li-tetraborát használatával az anyagokból olvasztott üveg-mintát készítünk. Az olvasztóanyag és a minta aránya 5/1. Az olvasztási folyamat ideje 6 perc, maximális hőmérséklet 1523 K. A feltárandó mintákhoz 20 mg/l csepp NaJ oldatot adagolunk azért, hogy az olvadék tapadását az olvasztótégelyhez lecsökkentsük.

Az XRD-8200 rtg-fluoreszcens analizátor kalibrálásához szükséges etalon mintasorozatok elemzését a SZIKKTI Szilikátkémiai Osztálya végezte, a mintákat a CEMÜ Belpátfalvi Gyárában állítottuk elő.

A XEG mérőrendszer hitelesítéséhez szükséges elemzéseket a laboratórium XRD-8200 műszerével végeztük.

A nyersliszt gyártással kapcsolatos vizsgálatok munkánk legnagyobb részét képezik. Ezt az anyagfajtát kizárólag finomőrléssel készítjük elő a rtg-fluoreszcens vizsgálathoz. Tapasztalataink szerint ez a módszer gyorsasága mellett megfelelő pontosságu. Eltéréseket csak olyan anyagfajták vizsgálata esetén kaptunk, amelyek különleges összetételűek /mészke, ciklon-minták/.

Agyagelemzéseket csak az agyagminták előzetes 1323 K izzítása után Li-tetraborátos olvasztott pasztilla formájában végezzük. Itt a szilícium és a kalcium tartalom nagy mértékű változása miatt elemek közötti korrekció szükséges a Ca, Si és Al elemek esetében. Ilyen mintaelőkészítéssel és a korrekciós koeficiensek alkalmazásával igen nagy pontosság érhető el. Őrölt-préselt minták elemzése nem járt sikerrel. Ezen anyagfajta tulajdonsága, hogy őrléses mintaelőkészítés esetén a szemcseméret és az ásványi-hatás igen jelentős.



A klinker-cement minták elemzését szintén olvasztott pasztilla készítésével és mérésével végezzük. Az anyagokat bemérés előtt 378 K-on szárítjuk. Az eddig összegyűjtött csekély mennyiségű adat biztató eredményt mutat.

A XEG folyamatos rtg-kvantométer adja a folyamatirányító rendszer számára a kémiai összetétel adatait. Tapasztalataink szerint működése igen megkönnyíti a nyersliszt összeállítás feladatát, de a fennálló szerviznehézségek miatt szinte állandósult üzemzavarok ezt lehetetlenné teszik. Ha ez a probléma a közeljövőben megoldódik, a feladatát is el tudja majd látni, adataink alapján, nagy pontossággal.



## A RÖNTGENFLUORESZCENS ANALIZÁTOR ALKALMAZÁSÁNAK

### KOMPLEX ÉRTELMEZÉSE

Hugyák László

Cement- és Mészművek Beremendi Gyára

A nagyteljesítményű cementgyárak elterjedésével a korábban alkalmazott mintavételi, mintafeldolgozási és elemzési módszerek egyre inkább kiszorultak és helyüket ezek automatizált változatai vették át. A nagy teljesítmény miatt ugyanis a vett mintát gyorsan kell feldolgozni, analizálni, hiszen ellenkező esetben esetleg nagy mennyiségű, nem megfelelő minőségű félkész- késztermék keletkezhet, másrészt a gazdaságossági, energetikai, minőségi kérdések előtérbe kerülése miatt a korábbiakban szinte kizárólagosan alkalmazott, u.n.  $\text{CaCO}_3$  titrálásos nyerslisztbeállításról át kellett térni komplexabb, a felsoroltakat is kielégítő modulszabályozásra.

A felsorolt igényeket kielégítő rendszert kellett tehát létrehozni, amelynek során a gyors analitikai elemzések elvégzését röntgenfluoreszcens analizátorok alkalmazásával oldották meg. Az a feladat azonban, amely alapvetően minden cementgyár számára azonos, hogy ti. egyenletes minőségű nyerslisztet kell a kemencék számára biztosítani, a kérdés komplex, rendszerszemléletű megközelítésével valósítható csak meg, amely viszont valamennyi részfolyamat elemzését megköveteli, annak megítélése céljából, hogy ezen részfolyamatok során elkövetett hibák nagyságát becsülni tudjuk.

A hibatovaterjedés törvénye értelmében ugyanis a hibát bárhol is követjük el, az a végső eredmény pontosságára is kihat. Ezért azt követően, hogy a BCM-ben sor került egy PW 1270 típusu röntgenfluoreszcens analizátor alkalmazására, szisztematikusan megvizsgáltuk mindazon tényezőket, amelyek az elemzési eredmény pontosságára kihatással lehetnek. Az elvégzett



munka során az alábbi főbb vizsgálatokat végeztük el:

### 1. Mintavétel, mintafeldolgozás vizsgálata.

Az ennek során elkövetett hibák feltárásának és kiküszöbölésének elmulasztása kérdésessé teheti az elemzési eredmény használhatóságát is, hiszen hiába kapunk elfogadhatóan pontos eredményt a röntgenspektrométerrel, ha a vett minta nem reprezentatív, a minta homogenitása nem megfelelő, hiszen ezen hibák az elemzési eredmény oly mértékű szóródását, ill. eltérését a valóságtól idézhetik elő, hogy a kapott eredmények alapján a rendszer nem alkalmas a kitűzött feladat elvégzésére. Komplexan értékelve a kérdést azt mondhatjuk, hogy a rendszer elemeinek, / mintavétel, feldolgozás, elemzés, szabályozás az elemzési eredmény alapján / egymással szinkronban kell lenni az elkövetett hibák nagyságát, időigényt, műszaki színvonalat illetően. Feltétlenül szükség van tehát arra, hogy szisztematikus mintavétellel, ill. a vett minták feldolgozásával az elkövetett hibák nagyságát kimérjük.

### 2. A röntgenspektrométerrel való analízis hibaforrásai.

#### 2.1. Géphiba

Annak a hibának a nagyságát, amely abból adódik, hogy a spektrométer működés közben -ha ugyan kis mértékben is-, de változik, úgy állapítottuk meg, hogy hosszab időn keresztül / egy hét / üvegstandardot analizáltunk / összesen 600-szor / és az egyes elemeknél jelentkező intenzitás értékek ingadozásait oxidszázalékra számítottuk át. Ilyen módszerrel  $\text{CaO}$ -ra 0,07 ,  $\text{SiO}_2$ -re 0,08 ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -ra 0,02 ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -ra 0,01 % -ot kaptunk szórásként. / abszolút százalékról van szó /



## 2.2. Mintaelőkészítés hibaforrásai

A gyakorlatban két módszer terjedt el, a porminta pasztillálás és az olvasztásos. Mivel a laboratóriumunk csak az előbbi elvégzéséhez szükséges eszközökkel rendelkezik, az utóbbival kapcsolatos vizsgálatok elvégzéséhez SZIKKTI segítségét kértük. Az elvégzett vizsgálatokat kiértékelve a porminta pasztillálás módszerrel végzett mintaelőkészítés szórására / 80 vizsgálat alapján / a következő értékeket kaptuk: /absz.százalék /  
 $\text{CaO}$  : 0,17 % ,  $\text{SiO}_2$  : 0,07 % ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  : 0,02 % ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  : 0,01 %

Különböző ásványtani összetételű márgák vizsgálata esetén / az ásványtani vizsgálatokat szintén a SZIKKTI végezte el röntgendiffrakciós módszerrel / az  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , és az  $\text{SiO}_2$  meghatározására sokkal pontosabb eredményt adott a litium tetra-borátos feltárás.

A  $\text{CaO}$  vizsgálatánál nyersliszteknel a porminta pasztillálás módszer adott jobb eredményt, ami azzal magyarázható, hogy a nyerslisztek magas  $\text{CaO}$  tartalma miatt megnőtt a litium tetra-borátos feltárásnál a higitási hiba nagysága.



# MŰANYAGIPARI ADALÉKOK KVALITATIV ANALIZISE NUKLEÁRIS MÓDSZERREL

Bódy Z, Dezső Z, Pázsit Á, Szalóki I,  
Szegedi S, Vas L, és Váradi M.  
KLTE Kisérleti Fizikai Tanszék

A HMV debreceni gyárában folyamatban van egy korszerű, teljesen automatizált adalékanyag szállító és bemérő rendszer kivitelezése, amely azonban nem képes az egyes anyagok közötti minőségi különbségtételre, jóllehet ez a zavartalan technológia egyik alapvető kritériuma lenne. Ezért szükségesnek látszott olyan, lehetőleg automatikusan üzemelő adalékazonosító rendszer kidolgozása, amely mintavétel nélkül, roncsolásmentesen, ugyanakkor igen rövid /1 perc/ idő alatt végzi el az azonosítást.

Figyelembevétel a vizsgálandó anyagok kémiai összetételét, -amelyet az 1. táblázatban tüntettünk fel - kézenfekvőnek látszott a röntgenfluoreszcencia módszer alkalmazása. Azonban az üzemi körülmények, a készülékkel szemben támasztott azon követelmény, hogy a lehető legegyszerűbb legyen, valamint az anyag áramlásában várható fluktuáció, illetve inhomogenitások miatt célszerűbbnek tűnt az átlagrendszámban mutatkozó jelentős különbséget kihasználni az analízisre.

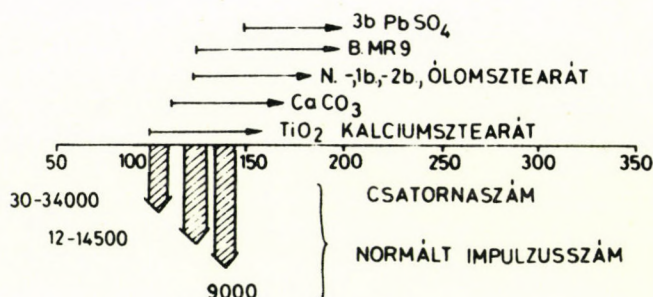
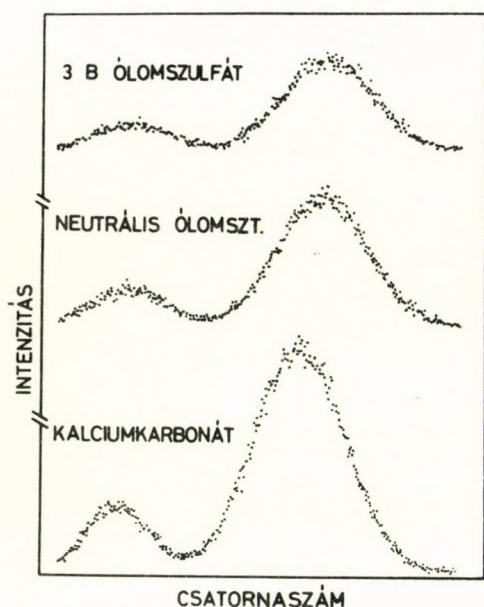
1. táblázat		Ismeretes, hogy adott energiájú, -sugárzásnak az anyaggal való kölcsönhatása eredményeképpen az atomi elektronokon szórt fotonok intenzitása közelítőleg a rendszám négyzetével arányos, míg a 100 keV alatti tartományban domináns fotoeffektus valószínűsége a rendszám ötödik hatványa szerint változik. Ily módon megfelelően alacsony energiájú -fotonok alkalmazása esetén a szórt sugárzás intenzitásának mérése lehetőséget kínál rendszám ill. átlagrendszám meghatározására.
adalékanyag megnevezése	Z átlagrendszám /kerekített ért./	
Ca-sztearát	7	
CaCO <sub>3</sub>	13	
TiO <sub>2</sub>	16	
Neutrális Pb-sztearát	26	
1 bázisu Pb-sztearát	37	
2 bázisu Pb-sztearát	45	
3 bázisu Pb-szulfát	71	

Sugárforrásként Am-241-et választottunk, mert az 59,6 keV energiájú  $\gamma$ -foton egyrészt nem képes gerjeszteni Pb K röntgen vonalait /75 ill. 73 keV/ és így a növekvő átlagrendszámmal együttjáró egyre kisebb intenzitású szórt sugárzást nem kompenzálja a nagyobb Pb-tartalomnak megfelelő nagyobb fluoreszcens sugárzás. Másrészt viszont az Am-241 energiája túl nagy ahhoz, hogy nagy hozammal gerjessze a Ca és Ti K - ill. az Pb L-vonalait. Így várható, hogy a visszaszórt sugárzás zavaró effektusoktól mentesen mérhető. Az optimális geometria megkeresését célzó méréseinket Si/Li/ detektorral és az EDREA módszerrel szokásos elrendezéssel végeztük. Néhány adalékanyagra kapott spektrumot ill. a völgy rendszámfüggését szemlélteti az 1. és 2. ábra. Jól látható, hogy az átlagrendszámtól, valamint a fluoreszcens sugárzás milyenségétől függően a csu-

x A Hungária Műanyagfeldolgozó Vállalat Debreceni Gyáregysége részére kutatási szerződés keretében végzett munka.



csok közötti völgy helye változik, ezért a maximális rendszám-érzékenységnek megfelelő /csak a visszaszórási csucsokat tartalmazó / diszkriminációs szint megválasztása nem lehetséges.



2. ábra  
A szórt sugárzás energiaspektrumának rendszámfüggése. A nyilak kezdőpontja a völgy közepén helyezkedik el.

1. ábra

A völgy helyének változása  
a különféle adalékanyagoknál

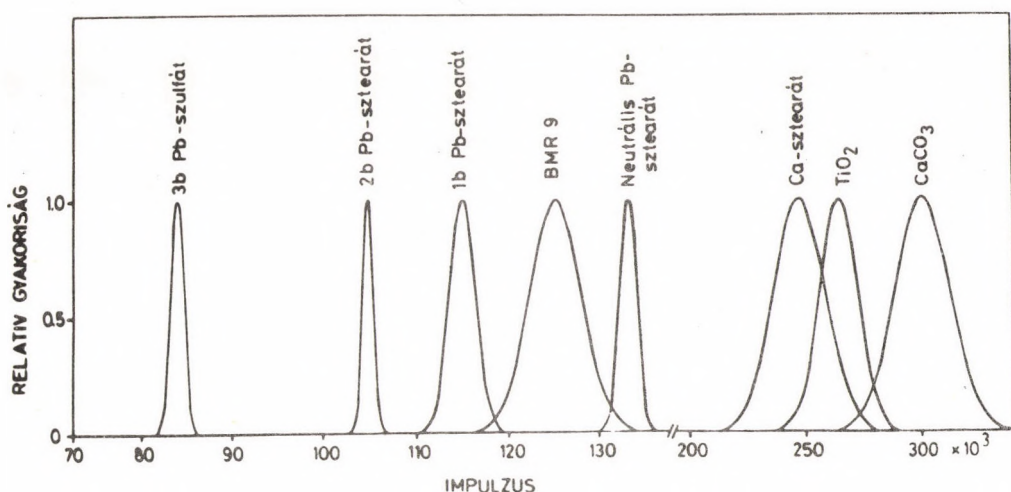
Az optimálisnak talált geometriai elrendezésben végzett félüzemi kísérletek eredménye szerint - II. táblázat és 3. ábra - az ólmot tartalmazó adalékanyagok megkülönböztetése nem okoz gondot, azonban ilyen vágási szint esetén az alacsony átlagrendszámú anyagok között nem mutatkozik számottevő különbség.

II. táblázat

Adalékanyag	Mérés- szám	Mért im- pulusz szám átlaga	Korrigált tapaszt. szórás	95 %-os konf. inter. megfelelő imp.szám tartomány
CaCO <sub>3</sub>	5	301042	+12346	360000 - 242100
TiO <sub>2</sub>	20	264398	7905	289300 - 239500
Ca-sztearát	44	248017	10807	280000 - 216000
n.Pb-sztearát	20	133252	2799	136000 - 130600
BMR 9	24	125358	2799	134000 - 116700
1 b Pb sztearát	21	115107	1365	119400 - 110800
2 b Pb sztearát	22	105026	537	106700 - 103400
3 b PbSO <sub>4</sub>	18	84055	699	86300 - 81800

Ez utóbbiak térfogatsúlya azonban méréseink szerint meglehetősen különbözik egymástól, nevezetesen növekvő Z szerint rendre 0,19; 0,4; és 0,85; g/cm<sup>3</sup> úgy, hogy a szemcsemérettől és egyéb tényezőktől való függés messze alattamarad az egyes



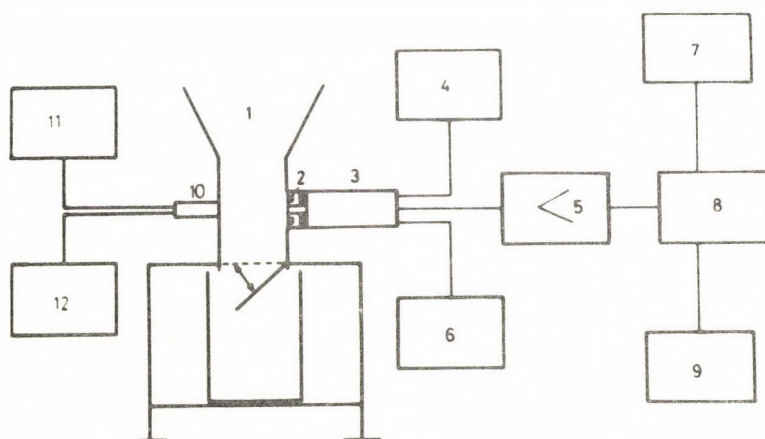


3. ábra

Az adalékfajtánkénti 20-40 mérés alapján meghatározott normális eloszlásfüggvények

adalékok között tapasztalt térfogatsúly különbségnek. Ezt a tényt felhasználva a megkülönböztetést az 59,6 keV-s fotonok abszorpciójának GM-csővel történő mérésével oldottuk meg.

A teljes mérőrendszer tömbvázlata a 4. ábrán látható..



- |                            |                              |
|----------------------------|------------------------------|
| 1 FELÖNTÖTARTÁLY           | 7. SORNYOMTATÓ               |
| 2 FORRÁS                   | 8. CANBERRA ANALIZÁTOR       |
| 3 SZCINTILLÁCIÓS SZÁMLÁLÓ  | 9. MÁGNESSZALAG              |
| 4 NAGYFESZÜLTÉGŰ TÁPEGYSÉG | 10. G M CSŐ                  |
| 5 FŐERŐSÍTŐ                | 11. NAGYFESZÜLTÉGŰ TÁPEGYSÉG |
| 6. 12V-os TÁPEGYSÉG        | 12. SZÁMLÁLÓ                 |

4. ábra

A mérőrendszer tömbvázlata

Vizsgálataink alapján megállapítottuk, hogy a bevezetőkben említett követelményeket kielégítő berendezés elkészítésének sem elvi, sem gyakorlati akadálya nincsen. Az alkalmazott módszerre, ill. annak a technológiai sorba való beépítésére konkrét javaslat tehető.



AZ ankét résztvevői a jelenléti ív szerint:

N é v	Munkahely	Milyen készülékkel dolgozik?
1 Gegus Ernő	VVE	-
2 Lakatos István	MTA Bány.Kém.Kut.	-
3 Bacsó József	ATOMKI Debrecen	EDREA
4 Zimmer Károly	ELTE-SzAKI	-
5 Barth Albert	EMG	-
6 Sas Barnabás	Orsz.Állateg.ü.I.	-
7 Mérő János	Dunai Vasmű	ARL 72000
8 Paksy László	LKM	- " -
9 Zámbóné Balla K.	KFKI	-
10 Sólyom Anikó	KFKI	-
11 Major György	BM	-
12 Szegedi Sándor	KLTE KFI	EDREA
13 Dezső Zoltán	KLTE KFI	-
14 Szalóki Imre	KLTE KFI	EDREA
15 Bacsó Józsefné	KLTE KFI	EDREA
16 Csikai Gyuláné	KLTE Izotóp Lab.	EDREA
17 Nagy József	- " -	EDREA
18 Kalinka Gábor	ATOMKI	EDREA
19 Papp Lajos	KLTE	-
20 Bodnár György	CEMÜ (Bélapátfalva)	RFA
21 Demény Péter	CEMÜ "	XRD 8200 és XFG
22 Hegedüs Dezső	BME Alk. Kém.	RFA (ATOMKI)
23 Gresits Iván	" "	"
24 Horváth Helga	MÁEL Geofiz. Int.	XRF (ATOMKI)
		NAA (MÁEL)
25 Laki Sándor	MAEL Geofiz. Int.	MTA-1527-2000 ipari gyors elemző
26 Veres Imre	GATE EM-Rtg lab.	JS.4-35-EDAX
27 Namesánszki Károly	NME Ásványtan	ARF-6 (szovjet)
28 Lukács András	MTA Talajtani és Agrokémiai Kut. Int.	-
29 Csikós Csabáné	Veszprémi Vegyip.Egy. Ásványtani Tanszék	Philips PW 1410/20
30 Demeter István	KFKI RMKI	Canberra re- lux - PIXE
31 Pozsgai Imre	MTA Müsz .Fiz.Kut.Int.	JEOL+ORTEC
32 Szőkefalvi-Nagy Z.	MTA KFKI RMKI	Canberra Si(Li) +elektronika (PIXE)
33 Török Szabina	MTA KFKI	Canberra Si(Li)
34 Vadászné Sándor I.	Dunai Vasmű	ARL 72000
35 Kmódelné Sógor I.	Dunai Vasmű	ARL 72000
36 Nádkúti Tivadar	L.K.M. Miskolc	ARL 72000 S.
37 Kis Varga Miklós	ATOMKI Debrecen	EDREA
38 Horkay György	- " -	-
39 Bertalan Ákos	JATE Ásványtani Tansz.	EMG 31800
40 Kovács László	{ Orsz. Sugárbiol. Eü.	Canberra 8180
41 Csepregi Tibor	{ Kutató Intézet	Si(Li)
42 Zábráczki József	Aluterv FKI	Philips XRF
43 Fekete Sándor	ATOMKI	-



44 Lakatos Tamás	ATOMKI	-
45 Móricz Imre	CSMF Székesfehérvári gyáregység	XRFA-5 Si(Li), PW 1400 Philips
46 Nagy Béláné	ELTE Közettani Geokémiai Tanszék	-
47 Vatai Endre	ATOMKI	RFA-2
48 Andó László	ATOMKI	
49 Toldiné Malicsek R.	CsM Vasmű	-
50 Träger Tamás	SZIKKTI	Philips PW,
51 Elekes Károlyné	"	LINK EDS
52 Magyar Lászlóné	"	
53 Hugyák László	BCM	Philips PW 1270
54 Lányi László	LKM	ARL 72000 S
55 Kovács Gyuláné	CsM Fémműve	ARL 72000 és 72000S
56 Durny Ágnes	CsM Fémműve	- " - - " -
57 Molnár Gyula	MCM	-



Kiadja a  
Magyar Tudományos Akadémia  
Atommagkutató Intézete

A kiadásért és szerkesztésért felelős  
dr.Berényi Dénes, az intézet igazgatója

Készült az ATOMKI nyomdájában

Törzsszám: 15  
Debrecen, 1982/junius  
Példányszám: 256



# АТОМ КІ

## СООБІЩЕННЯ

Том 24 Приложение 3



# ATOMKI BULLETIN

Volume 24 Supplement 3